

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. С. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 130, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- Н. И. Ахиезер. О полиномах, ортогональных на дуге окружности 247
- М. И. Вишик и Л. А. Люстерник. Возмущение собственных значений и собственных элементов для некоторых несамосопряженных операторов 251
- М. Г. Крейн. К теории линейных несамосопряженных операторов 254
- Н. Н. Мейман. К теории полиномов, наименее уклоняющихся от нуля 257
- М. А. Наймарк. О разложении на неприводимые представления тензорного произведения двух представлений дополнительной серии собственной группы Лоренца 261
- М. Розенблат-Рот. Нормированная ϵ -энтропия множеств и передача информации непрерывных источников через непрерывные каналы связи 265
- О. В. Сарманов и В. К. Захаров. Максимальные коэффициенты множественной корреляции 269
- П. Е. Соболевский. О применении дробных степеней самосопряженных операторов к исследованию некоторых нелинейных дифференциальных уравнений в гильбертовом пространстве 272

АЭРОДИНАМИКА

- О. С. Рыжов и Г. М. Шефтер. Приближенное построение одного класса нестационарных околосзвуковых течений 276

ГИДРОМЕХАНИКА

- В. Н. Жигулев. О явлении эжекции электрическим разрядом 280
- М. Н. Коган. О плоском течении бесконечно проводящей жидкости с почти параллельными векторами магнитного поля и скорости 284

АСТРОНОМИЯ

- Г. А. Гурзадян. Электронная температура среды при синхротронном излучении 287

ФИЗИКА

- К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский и И. С. Смирнова. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ с ядерным источником первичного излучения 291

PRINTED IN U.S.S.R.

Ю. А. Церковников. К вопросу о конвекционной неустойчивости плазмы . .	295
Л. А. Халфин. Об одной новой форме дисперсионных соотношений	299

ГЕОФИЗИКА

Т. М. Мулярчик. Интерферометрическое измерение ширин эмиссий λ 6300 Å [01] и λ 5198—5200 Å [N1] в полярных сияниях	303
--	-----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. М. Корбут, С. Я. Вейлер и В. И. Лихтман. Значение адсорбционных взаимодействий и объемно-механических свойств смазочных слоев при обработке металлов давлением	307
Б. М. Струнин. О неоднородности пластической деформации при растяжении	310

ХИМИЯ

Г. Я. Ванаг, Э. Ю. Гудринице, А. К. Арен и Б. Э. Арен. Роданирование 2-ариллиндандионов-1,3.	315
Р. Б. Голубцова и Л. А. Нудэ. Исследование металлических соединений в многокомпонентных никелевых сплавах, содержащих ниобий	318
Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и И. Л. Сафонова. Синтез и каталитическое гидрирование дифенилциклопропанов	322
А. Н. Кост, П. Б. Терентьев и Т. Завада. Свойства ацетиленовой группы, связанной с пиридиновым ядром	326
Д. Н. Кравцов и И. Я. Качкурова. Строение арилртутных производных нитроанилинов и нитронафтиламинов	329
В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян и А. Д. Петров. Синтез кремнийорганических мономеров из метилхлорсилана	333
Г. А. Разуваев, Б. Г. Затеев и Г. Г. Петухов. О побочных продуктах реакции перекиси бензоила с бензолом	336
П. И. Санин, Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко и Е. А. Никитская. Вязкостные свойства алкилароматических углеводородов и их гидрированных аналогов	338
А. И. Титов, Е. С. Лисицына и М. Р. Шемтова. Несколько наблюдений по химии ферроцена	341
А. В. Топчиев, Е. А. Мушина, А. И. Перельман и Б. А. Кренцель. Синтез поливинилциклогексана	344
З. А. Шабарова, Л. Г. Андропова, М. Бездек и М. А. Прокофьев. Синтез пептидов и полифосфатов адениловой кислоты из N-(аденозинфосфо)-фенилаланина	346
В. Г. Яшунский и В. Ф. Васильева. Реакции ацетилирования и дейтерообмена в ряду сиднонов	350

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Об особенностях электрохимического растворения кремния <i>n</i> -типа	353
В. А. Каргин, П. В. Козлов и Ван Най-чан. О температуре стеклования целлюлозы	356
А. Ю. Намиот. Максимум растворимости компонента газовой смеси в жидкости	359
Ю. В. Плесков. Реакции восстановления на германиевом катоде	363
С. З. Рогинский и Ю. Л. Хаит. К вопросу о происхождении компенсационного эффекта в химической кинетике	366
Г. Н. Трусов и Н. А. Аладжалова. Обмен изотопов водорода на палладии . .	370
В. И. Фистуль и Д. Г. Андрианов. Адсорбционные изменения поверхностной проводимости германия	374

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. Китайгородский и Н. В. Артамонова. Новый термостойкий теплоизоляционный материал «печосил»	377
Ю. Г. Мамедалиев, М. М. Гусейнов и С. М. Мамедов. Получение хлоруглеродов хлорированием пентанов в кипящем слое катализатора	379

ГЕОЛОГИЯ

Е. М. Великовская и А. А. Стеклов. О верхнесарматских отложениях бассейнов рек Большой Лабы и Белой	382
В. Ф. Ерохов. Новые данные о возрасте неогеновых образований северо-восточной части о. Итуруп (Курильские острова)	385
В. С. Журавлев и Ю. Я. Кузьмин. О предполагаемом Азгирском разломе в южной части междуречья Урала и Волги	387
П. Ф. Иванкин, П. В. Иншин, В. С. Кузубный и П. Г. Ведерников. О «доботолитовых» порфириновых интрузивах Рудного Алтая и их рудоносности . .	391
Ю. И. Селин. Новые данные о фаунистической характеристике олигоценовых отложений Приднепровского марганцеворудного бассейна	394

В. Н. Утробин. Основные черты морфологии, гипсометрии и генезиса дотретичной поверхности внешней зоны Предкарпатского прогиба и юго-западной окраины Русской платформы	396
--	-----

МИНЕРАЛОГИЯ

В. А. Кононова. О метамиктной разновидности везувиана из щелочного пегматита Юго-Восточной Тувы	400
К. М. Муканов, Л. Ф. Наркелюн и Т. А. Яковлевская. О находке бетехтинита на Джезказганском месторождении	404

ПЕТРОГРАФИЯ

Т. С. Берлин и А. В. Хабаков. Исследование некоторых физико-химических свойств карбонатных пород с целью определения условий их образования	408
Г. Д. Феоктистов. Чунский диабазовый силл	409

ГЕОХИМИЯ

В. В. Иванов и В. Ю. Волгин. Новые данные о природных концентрациях индия	412
---	-----

ОКЕАНОЛОГИЯ

П. Л. Безруков и Е. А. Романкевич. К стратиграфии и литологии донных отложений северо-западной части Тихого океана	417
--	-----

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Г. Вологдин. О роде <i>Ajacyathus</i> Bedford et bedford, 1939 и сем. <i>Ajacyathidae</i> Bedford et bedford, 1939	421
Л. К. Габуння и О. Илиеску. О первой находке остатков гигантских носорогов из сем. <i>Indricotheriidae</i> в Румынии	425
А. Б. Ивановский и Л. Я. Лаврова. Находки остатков шестилучевых кораллов в меловых и палеогеновых отложениях Западно-Сибирской низменности	428
В. Л. Лелешус. К диагнозу силурийских табулят из рода <i>Cylindrostylus</i> Sokolov	430

ЦИТОЛОГИЯ

А. И. Брауде. Митохондрии клеток опухоли Эрлиха и их изменения при экспериментальных воздействиях	433
---	-----

ГЕНЕТИКА

А. М. Манжос и Л. К. Поздняков. Триплоидная форма лиственницы даурской в Центральной Якутии	437
---	-----

ЭКОЛОГИЯ

А. Б. Гецова, Е. А. Тимофеева-Ресовская и Н. В. Тимофеев-Ресовский. О влиянии этилендиаминтетраацетата на накопление различных радиоизотопов из водного раствора пиявками и комарами	440
Г. Е. Шульман. Об интенсивности жиронакопления у азовской хамсы	443

ГИДРОБИОЛОГИЯ

Г. Г. Винберг и В. Л. Калер. Сравнительное исследование первичной продукции планктона радиоуглеродным и кислородным методами	446
--	-----

БИОХИМИЯ

В. З. Баранова, Г. А. Деборин и А. И. Опарин. Влияние ДНК на энзиматическое действие папаина и дегидразы фосфоглицеринового альдегида	450
Н. М. Эмануэль и Е. А. Нейфах. Подавление гликолиза в раковых клетках при воздействии пропилгаллата	453

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. Ф. Андреева, А. В. Бондаренко, Г. Ф. Коржева и Г. Н. Никулина. Влияние света на образование азотистых продуктов в зеленых листьях и листьях, лишенных хлорофилла	457
Е. И. Минина. К вопросу о физиологической роли молибдена в растениях	461

ФИЗИОЛОГИЯ

Е. Б. Бабский, В. Л. Карпман и М. А. Абрикосова. Взаимоотношения между минутным объемом сердца и периферическим сопротивлением у человека	465
Е. Ф. Полежаев. К вопросу о физиологических условиях замыкания	469

А. С. Гинзбург. О механизме блокирования полиспермии у осетровых рыб	473
Г. А. Шмидт. Превращение зародышевого узла в зародышевый диск у эмбриона коровы (<i>Bostaurus</i>)	477

CONTENTS

MATHEMATICS	Pages
N. I. Akhieser. Polynomials orthogonal on a circular arc	247
M. I. Vishik and L. A. Lusternik. Perturbation of eigenvalues and eigenelements for some non-selfadjointed operators	251
M. G. Krein. A contribution to the theory of linear non-selfadjointed operators	254
N. N. Meiman. On the theory of polynomials deviating least from zero	257
M. A. Neimark. Resolution into irreducible representations of a tensor product of two representations of Lorentz eigen group supplementary series . . .	261
M. Rosenblatt-Roth. Normed ϵ -entropy of sets and transmission of information from continuous sources through continuous communication channels . .	265
O. V. Sarmanov and V. K. Zakharov. Maximum coefficients of multiple correlation	269
P. E. Sobolevskii. The use of fractional powers of self-adjointed operators in the investigation of some non-linear differential equations in Hilbert space . .	272
AERODYNAMICS	
O. S. Ryzhov and G. M. Shefter. Approximate construction of a class of unsteady flows moving at speeds close to the velocity of sound	276
HYDROMECHANICS	
V. N. Zhigulev. Theory of electric charge in a conducting medium	280
M. N. Kogan. On the flat flow of an infinitely conducting fluid when the magnetic field and velocity vectors are almost parallel	284
ASTRONOMY	
G. A. Gurzadian. Electron temperature of the medium on synchrotronic radiation	287
PHYSICS	
K. I. Narbut, R. L. Barinskii and I. S. Smirnova. X-Ray fluorescent analysis with a nuclear source of primary radiation	291
Iu. A. Tserkovnikov. On the convective unstability of the plasma	295
L. A. Khalfin. A new form of dispersion relations	299
GEOPHYSICS	
T. M. Muliarchik. Interferometer measurement of λ 6300 Å [01] and λ 5198—5200 Å [NI] emissions from aurorars	303
TECHNICAL PHYSICS	
V. M. Korbut, S. J. Veiler and V. I. Lichtman. Absorption interaction and mechanical properties of lubricant layers as factors in pressure processing of metals	307
B. M. Strunin. Unhomogeneity of plastic deformation under tensile stress . .	[310
CHEMISTRY	
G. J. Vanag, E. Iu. Gudrinietse, A. K. Aren and B. E. Aren. Rhodanization of 2-arylindandiones-1,3	315
R. B. Golubtsova and L. A. Nude. An investigation of metallic compounds in multicomponent nickel alloys containing niobium	318
B. A. Kazanskii, M. Iu. Lukina and I. L. Safonova. The synthesis and catalytic hydrogenation of diphenylcyclopropanes	322
A. N. Kost, P. B. Terentiev and T. Zavada. The properties of the acetylene group when bound with the pyridine nucleus	326
D. N. Kravtsov and I. J. Kachkurova. Arylmercury derivatives of nitroanilines and nitronaphthylamines	329
V. A. Ponomarenko, G. V. Odabashian and A. D. Petrov. Production of organo-silicon monomers from methylchlorosilane.	333

	<i>Pages</i>
G. A. Razuvaev, B. G. Zateev and G. G. Petukhov. By-products in the reaction between benzoyl peroxide and benzene	336
P. I. Sanin, A. I. Petrov, S. R. Sergienko and E. A. Nikitskaia. Viscous properties of alkyl-aromatic hydrocarbons and their hydrogenated analogues	338
A. I. Titov, E. S. Lisitsyna and M. R. Shemtova. Some observations concerning the chemistry of ferrocene	341
A. V. Topchiev, E. A. Mushina, A. I. Perel'man and B. A. Krentsel'. The synthesis of polyvinylcyclohexane	344
Z. A. Shabarova, L. G. Andronova, M. Bezdek and M. A. Prokofiev. Production of peptides and polyphosphates of adenylic acid from N-(adenosinphospho)-phenylalanine	346
V. G. Iashunskii and V. F. Vasilieva. Acetylation and deuterium exchange in the sidnone series	350

PHYSICAL CHEMISTRY

E. A. Efimov and I. G. Erusalimchik. Features of the electrochemical dissolution of <i>n</i> -type silicon	353
V. A. Kargin, P. V. Kozlov and Van Nai-chan. Classification temperature of cellulose	356
A. Iu. Namiot. Solubility maximum for a gaseous mixture component in a liquid	359
Iu. V. Pleskov. Reduction reactions on germanium cathode	363
S. Z. Roginskii and Iu. L. Khait. On the origin of the compensation effect in chemical kinetics	366
G. N. Trusov and N. A. Aladzhanova. Exchange of hydrogen isotopes on palladium	370
V. I. Fistul' and D. G. Andrianov. Adsorption-produced changes in the surface conductivity of germanium	374

CHEMICAL TECHNOLOGY

I. I. Kitaigorodskii and N. V. Artamonova. «Penosil», a new thermoinsulating material resistant to heat	377
Iu. G. Mamedaliev, M. M. Guseinov and S. M. Mamedov. Production of carbon chlorides by chlorination of pentanes in the boiling catalyst layer	397

GEOLOGY

E. M. Velikovskaia and A. A. Steklov. On upper sarmathian deposits in the basins of the Bolshaya Laba and Belaya rivers	382
V. F. Erokhov. Recent data on the age of Neogene formations of the north-western part of the Iturup island (Kuril islands)	385
V. S. Zhuravlev and Iu. J. Kuzmin. On the assumed Azghir break in the southern part of the land separating the Ural and Volga rivers	387
P. F. Ivankin, P. V. Inshin, V. S. Kuzebny and P. G. Vedernikov. On the «pre-batholitic» porphyritic intrusions of the Metalliferous Altay and on their ore-bearing capacity	391
Iu. I. Selin. Recent data of the faunistic characteristic of oligocene deposits of the Near-Dnieper manganese ore basin	394
V. N. Utrobin. The main features in the morphology, hypsometry and genesis of the pre-tertiary surface of the outer zone of the pre-carpathian down-warping and the south-western outlying districts of the Russian platform	396

MINERALOGY

Q. A. Kononova. On a metamick vesuvianite variety from the alkaly pegmatite of South-East Tuva	400
K. M. Mukanov, L. F. Narkeliun and T. A. Jakovlevskaia. On a found of betekhtenite at the Djezkazgan deposit	404

PETROGRAPHY

T. S. Berlin and A. V. Khabakov. A study of certain physical-chemical properties of carbonate rocks, carried out with the purpose to determine the conditions of their formation	408
G. D. Feoktistov. The Chunian diabasic sill	409

GEOCHEMISTRY

V. V. Ivanov and V. Iu. Volgin. Recent data on native concentrations of indium	412
P. L. Bezrukov and E. A. Romankevich. On the stratigraphy and lithology of bottom sediments in the south-western part of the Pacific	417

A. G. Vologdin. On the genus <i>Ajacyathus</i> Bedford et bedford, 1939, and the family <i>Ajacyathidae</i> Bedford et bedford, 1939	421
L. K. Gabunia and O. Iliescu. On a first found of the remains of gigantic rhinoceroses from the family of <i>Indricotheriidae</i> in Romania	425
A. B. Ivanovskii and L. J. Lavrova. A found of remains of hexactine corals in the West Siberian lowland	428
V. L. Leleshus. On the diagnosis of the genus <i>Cylindrostylus</i> Sokolov	430

CYTOLOGY

A. I. Braude. The mitochondria of cells of Ehrlich's tumour, and their alterations taking place under experimental procedures	433
---	-----

GENETICS

A. M. Manzhos and L. K. Pozdnyakov. A triploid <i>Larix dahurica</i> Turcz. in Central Yakutia	457
--	-----

ECOLOGY

A. B. Getsova, E. A. Timofeeva-Resovskaia and N. V. Timofeev-Resovskii. On the effect of ethylenediaminetetraacetate on the accumulation coefficient of various isotopes from aqueous solution by leeches and mosquitoes	440
G. E. Shul'man. On the intensity of fat accumulation in the Azov <i>Engraulis encrasicolus</i>	443

HYDROBIOLOGY

G. G. Vinberg and V. L. Kaler. A comparative study of primary plankton production, carried out by the radioactive carbon or oxygen method	446
---	-----

BIOCHEMISTRY

V. Z. Baranova, G. A. Deborin and A. I. Oparin. The effect of DNA on the enzymatic action of papain and dehydrase of phosphoglycerin aldehyde	450
N. M. Emanuel' and E. A. Neifach. Suppression of glycolysis in cancerous cells by propyl gallate	453

PLANT PHYSIOLOGY

T. F. Andreeva, A. V. Bondarenko, G. F. Korzheva and G. N. Nikulina. The effect of light on the formation of nitrogenic substances in green leaves and in leaves deprived of chlorophyll.	457
E. I. Minina. A contribution to the problem as to the physiological role of molybdenum in plants	461

PHYSIOLOGY

E. B. Babsky, V. L. Karpman and M. A. Abrikosova. The relation between the volume of blood pumped within a minute and the resistance of the peripheral vessels in man	465
E. F. Polezhaev. A contribution to the problem as to the physiological conditions of closed circuit	469

EMBRYOLOGY

A. S. Ginsburg. On the mechanism underlying the elimination of polyspermy in <i>Acipenseridae</i>	473
G. A. Schmidt. The transformation of embryonal knot into a disc in the embryo of the cow	477

Н. И. АХИЕЗЕР

О ПОЛИНОМАХ, ОРТОГОНАЛЬНЫХ НА ДУГЕ ОКРУЖНОСТИ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 30 IX 1959)

1. Мы будем рассматривать асимптотические свойства полиномов

$$\varphi_n(z) = a_{nn}z^n + \dots + a_{n0} \quad (a_{nn} > 0; n = 0, 1, 2, \dots),$$

ортогональных на заданной дуге l ($\alpha \leq \theta \leq 2\pi - \alpha$; $\alpha > 0$) единичной окружности $z = e^{i\theta}$. Весовую функцию (≥ 0) в соотношениях ортогональности обозначим $w(\theta)$:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\alpha}^{2\pi-\alpha} \varphi_m(e^{i\theta}) \overline{\varphi_n(e^{i\theta})} w(\theta) d\theta = \delta_{mn};$$

вместе с ней введем функцию $t(\theta) = \frac{1}{\sin^{1/2}\theta} w(\theta) \sqrt{\cos^2 \frac{1}{2}\alpha - \cos^2 \frac{1}{2}\theta}$.

Можно сказать, что мы рассматриваем ортогональные полиномы на всей окружности, но предполагаем, что функция распределения $\sigma(\theta)$ абсолютно непрерывна, а $\sigma'(\theta)$ равняется нулю на целой дуге. От такого подхода, однако, нельзя ожидать существенных результатов для наших целей, так как при выводе предельных свойств ортогональных полиномов на окружности делается предположение, что

$$\int_0^{2\pi} \ln \sigma'(\theta) d\theta > -\infty.$$

Из известных результатов здесь, пожалуй, применима лишь одна теорема Сеге относительно эрмитовых форм, ассоциированных с заданной кривой. При помощи этой теоремы можно доказать, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\gamma^n a_{nn}} = \sqrt{1 + \sin^{1/2}\alpha} \exp \left\{ \frac{1}{4\pi} \int_{\alpha}^{2\pi-\alpha} \ln t(\theta) \frac{\sin^{1/2}\theta d\theta}{\sqrt{\cos^2 \frac{1}{2}\alpha - \cos^2 \frac{1}{2}\theta}} \right\},$$

где $\gamma = \cos^{1/2}\alpha$ — трансфинитный диаметр дуги l , а относительно $w(\theta)$, кроме сказанного, предполагается лишь принадлежность L . Чтобы продвинуться дальше, необходимо найти специальный класс весовых функций, для каждой из которых все ортогональные полиномы, начиная с некоторого, имеют достаточно обозримую форму, а затем сделать предельный переход от этих весовых функций к «произвольным». Таким путем и были получены результаты настоящей заметки.

2. Разрежем плоскость z вдоль кривой l и полученную область D отобразим конформно на единичный круг плоскости v при помощи формулы

$$z = \frac{(v - \beta)(\beta v - 1)}{(v + \beta)(\beta v + 1)} \quad \left(\beta = i \operatorname{tg} \frac{\pi - \alpha}{4} \right).$$

Правый берег l^+ разреза l , если идти от точки $\theta = \alpha$ к точке $\theta = 2\pi - \alpha$, переходит в нижнюю половину окружности $|v| = 1$, а левый l^- — в верхнюю. Аргумент θ точки z , лежащей на l , и аргумент ω соответствующей точки v на единичной окружности связаны соотношениями

$$\cos \omega = \frac{\operatorname{tg}^{1/2} \alpha}{\operatorname{tg}^{1/2} \theta}, \quad d\omega = \frac{\sin^{1/2} \alpha d\theta}{2 \sin^{1/2} \theta \sqrt{\cos^2 \alpha - \cos^2 \theta}}. \quad (1)$$

Обозначим через $g(z) = g(z; t)$ аналитическую функцию, регулярную и отличную от нуля в области D и такую, что $g(\infty) > 0$ и $|g(e^{i\theta})|^2 = 1/t(\theta)$ ($\alpha \leq \theta \leq 2\pi - \alpha$), где $t(\theta)$ — заданная непрерывная положительная функция. Функция $g(z; t)$ определяется однозначно и, с учетом соотношений (1), представляется в виде

$$g(z) = g(z; t) = \exp \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \frac{1-v^2}{1-2v \cos \omega + v^2} \ln \frac{1}{t(\theta)} d\omega \right\} \times \\ \times \exp \left\{ \frac{i}{4\pi} \int_\alpha^{2\pi-\alpha} \frac{\cos^{1/2} \vartheta}{\sqrt{\cos^2 \alpha - \cos^2 \vartheta}} \ln \frac{1}{t(\theta)} d\vartheta \right\}.$$

3. Чтобы ввести упомянутые выше специальные веса и соответствующие ортогональные полиномы, положим

$$\phi_n(z) = C_n \left\{ \frac{v\Omega(v)}{v-\beta} \left(i \frac{v-\beta}{1+\beta v} \right)^n + \frac{\Omega(1/v)}{1-\beta v} \left(i \frac{1-\beta v}{v+\beta} \right)^n \right\}, \quad (2)$$

где C_n — константа; $\Omega(v)$ — рациональная функция от v , вещественная на вещественной оси. Если функция $\Omega(v)$ такова, что единственным полюсом в круге $|v| \leq 1$ правой части (2) является точка $v = -\beta$, то $\phi_n(z)$ есть полином от z . Мы предположим сверх того, что все нули функции $\Omega(v)$ лежат в области $|v| < 1$, а все полюсы в круге $|v| \leq 1$. В таком случае $\phi_n(z)$ будет точно степени n , если только $n \geq n_\Omega$, где n_Ω зависит лишь от функции $\Omega(v)$. В частности, для $n > n_\Omega$ старший коэффициент полинома $\phi_n(z)$ равен

$$b_{nn} = \lim_{v \rightarrow -\beta} \frac{\phi_n(z)}{z^n} = \frac{1 + \sin^{1/2} \alpha}{2 \sin^{1/2} \alpha} \frac{1}{\gamma^n} C_n \Omega \left(-\frac{1}{\beta} \right).$$

При помощи контурного интегрирования нетрудно доказать, что полиномы $\phi_n(z)$ удовлетворяют при $n \geq n_\Omega$ соотношениям ортогональности

$$\frac{1}{2\pi} \int_\alpha^{2\pi-\alpha} \phi_n(e^{i\theta}) e^{-im\theta} \omega_0(\theta) d\theta = 0 \quad (m = 0, 1, 2, \dots, n-1),$$

где весовая функция $\omega_0(\theta)$ определяется формулой

$$\omega_0(\theta) d\theta = \frac{dv}{iv\Omega(v)\Omega(1/v)} \quad (v = e^{i\omega}).$$

Для $n > n_\Omega$ условие нормирования дает

$$C_n = \sqrt{\frac{2 \sin^{1/2} \alpha}{1 + \sin^{1/2} \alpha}} \sqrt{\frac{\Omega(1/\beta)}{\Omega(-1/\beta)}}, \quad \gamma^n b_{nn} = \sqrt{\frac{1 + \sin^{1/2} \alpha}{2 \sin^{1/2} \alpha}} \left| \Omega \left(\frac{1}{\beta} \right) \right|.$$

Введем по функции $\omega_0(\theta)$ функцию $t_0(\theta)$, а затем аналитическую функцию $g(z; t_0)$. Мы найдем тогда, что в любой точке z области D

$$C_n \frac{\Omega(1/v)}{1-\beta v} = \frac{1}{2} \sqrt{1 + \sin^{1/2} \alpha} (1 + \beta v) g(z; t_0).$$

Поэтому при фиксированной функции $\Omega(v)$ и $n \rightarrow \infty$ будем иметь асимптотическую формулу

$$\phi_n(z) \sim \frac{\sqrt{(z+1)^2 - 4\gamma^2 z} + z - 1 - 2 \sin^{1/2} \alpha}{2 \sqrt{1 + \sin^{1/2} \alpha} (z-1)} \left\{ \frac{z+1 + \sqrt{(z+1)^2 - 4\gamma^2 z}}{2\gamma} \right\}^n g(z; t_0), \quad (3)$$

верную в любой замкнутой области, лежащей внутри D . В этой формуле взята та ветвь радикала, которая положительна при $z = 1$. Для исследования полиномов в точках дуги l введем предельные значения $g_+(e^{i\theta}; t_0)$, $g_-(e^{i\theta}; t_0)$ функции $g(z; t_0)$ в точке $z = e^{i\theta}$ на l^+ , соответственно l^- . Кроме того положим $\cos \lambda = \frac{\cos^{1/2} \theta}{\cos^{1/2} \alpha}$ ($0 \leq \lambda \leq \pi$). В этих обозначениях можно представить $\phi_n(e^{i\theta})$ ($n > n_\Omega$) в виде

$$\begin{aligned} \phi_n(e^{i\theta}) = & \frac{\sqrt{1 - \sin^{1/2} \alpha} e^{i\lambda} - \sqrt{1 + \sin^{1/2} \alpha} e^{-i \cdot 1/2 \theta}}{2i \sin^{1/2} \theta} e^{in(1/2\theta + \lambda)} g_+(e^{i\theta}; t_0) + \\ & + \frac{\sqrt{1 - \sin^{1/2} \alpha} e^{-i\lambda} - \sqrt{1 + \sin^{1/2} \alpha} e^{-i \cdot 1/2 \theta}}{2i \sin^{1/2} \theta} e^{in(1/2\theta - \lambda)} g_-(e^{i\theta}; t_0). \end{aligned} \quad (4)$$

4. Формулы (3) и (4) позволяют написать асимптотические выражения для $\varphi_n(z)$ при «произвольной» весовой функции $\omega(\theta)$. Ограничимся условиями типа С. Н. Бернштейна ⁽²⁾. Тогда наши формулировки гласят:

Теорема 1. Если функция $t(\theta)$ ($\alpha \leq \theta \leq 2\pi - \alpha$) непрерывна и положительна, то при $n \rightarrow \infty$

$$\varphi_n(z) \sim \frac{\sqrt{(z+1)^2 - 4\gamma^2 z} + z - 1 - 2 \sin^{1/2} \alpha}{2 \sqrt{1 + \sin^{1/2} \alpha} (z-1)} \left\{ \frac{z+1 + \sqrt{(z+1)^2 - 4\gamma^2 z}}{2\gamma} \right\}^n g(z; t) \quad (5)$$

равномерно в каждой замкнутой области, целиком лежащей внутри D .

Теорема 2. Если функция $t(\theta)$ ($\alpha \leq \theta \leq 2\pi - \alpha$) положительна и для некоторых $\delta > 0$ и $k > 0$

$$|t(\theta + h) - t(\theta)| \cdot |\ln h|^{1+\delta} < k \quad (\alpha \leq \theta < \theta + h \leq 2\pi - \alpha),$$

то при $n \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \varphi_n(e^{i\theta}) \sim & \frac{\sqrt{1 - \sin^{1/2} \alpha} e^{i\lambda} - \sqrt{1 + \sin^{1/2} \alpha} e^{-i \cdot 1/2 \theta}}{2i \sin^{1/2} \theta} e^{in(1/2\theta + \lambda)} g_+(e^{i\theta}; t) + \\ & + \frac{\sqrt{1 - \sin^{1/2} \alpha} e^{-i\lambda} - \sqrt{1 + \sin^{1/2} \alpha} e^{-i \cdot 1/2 \theta}}{2i \sin^{1/2} \theta} e^{in(1/2\theta - \lambda)} g_-(e^{i\theta}; t) \end{aligned} \quad (6)$$

равномерно на всей дуге l .

Не мешает заметить, что формулы (3), (4), равно как и (5), (6), выдерживают предельный переход $\alpha \rightarrow 0$, в результате которого они переходят в известные формулы: (3) и (4) перейдут в единое равенство

$$\phi_n(z) = z^n g(z; t_0) \quad (n > n_\Omega),$$

а (5) и (6) в единое асимптотическое соотношение

$$\varphi_n(z) \sim z^n g(z; t) \quad (n \rightarrow \infty; |z| \geq 1).$$

Первый шаг на пути доказательства наших теорем состоит в введении тригонометрической суммы $s_0(\theta)$ порядка $< m$, которая в интервале $\alpha \leq \theta \leq 2\pi - \alpha$ аппроксимирует наилучшим образом в смысле П. Л. Чебышева функцию $\frac{\sin^{1/2} \alpha}{2 \sin^{1/2} \theta} \frac{1}{t(\theta)}$. Если положить $t_0(\theta) = \frac{\sin^{1/2} \alpha}{2 \sin^{1/2} \theta s_0(\theta)}$, то на основании известных теорем аппроксимации

$$t(\theta) - t_0(\theta) = O(1) \omega(1/m),$$

где $\omega(h)$ — модуль непрерывности функции $t(\theta)$. Число m предполагается настолько большим, что $s_0(\theta) > 0$ всюду в интервале $\alpha \leq \theta \leq 2\pi - \alpha$. В силу последнего обстоятельства функцию $s_0(\theta)$ можно представить в виде

$$s_0(\theta) = \Omega(e^{i\omega}) \Omega(e^{-i\omega}),$$

где

$$\Omega(v) = A \prod_{k=1}^{2q} (v - c_k) / [(v - \beta)(v + \beta)]^{2q},$$

причем все корни c_k лежат в области $|v| < 1$ и комплексные из них попарно сопряжены; A — положительная константа; $q < m$. При помощи этой функции $\Omega(v)$ строится полином $\phi_m(z)$ по формуле (2) для $n = m$ ($> n_\Omega$). Второй шаг и завершение доказательства обеих теорем состоят в рассмотрении и оценке разности

$$\frac{1}{a_{mm}} \varphi_m(z) - \frac{1}{b_{mm}} \phi_m(z).$$

Заметим между прочим, что при условиях теоремы 2 при помощи надлежащих оценок доказывается, что

$$\varphi_m(e^{i\theta}) - \frac{a_{mm}}{b_{mm}} \phi_m(e^{i\theta}) = O(1) \left| \ln \frac{1}{m} \right|^\delta.$$

5. Простейшие частные системы полиномов $\phi_n(z)$, которые получаются при $\Omega(v) = 1, \frac{(v + \beta)(v - \beta)}{v^2 - 1}, \frac{(v + \beta)(v - \beta)}{v(v - 1)}$, являются аналогами чебышевских многочленов T_n, U_n, V_n . В частности, последняя из этих трех систем полиномов, ортогональных на дуге l , была впервые введена в статье автора ⁽³⁾ в связи с одним вопросом аэродинамики. Там были получены некоторые свойства полиномов и приведены соответствующие тригонометрические моменты, при помощи которых полиномы представляются в виде определителей. Параметрическое представление этих полиномов, однако отличное от того, которым мы пользуемся здесь, дал впервые Я. Л. Геронимус ⁽⁴⁾. Отправным пунктом его исследований является некоторое конечноразностное уравнение второго порядка. Пользуясь нашим определением (2) полиномов $\phi_n(z)$, легко показать, что в самом общем случае полиномы $\phi_n(z)$ для $n > n_\Omega$ удовлетворяют уравнению

$$\gamma y_{n+2} = (z + 1) y_{n+1} - \gamma z y_n.$$

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
23 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ U. Grenander, G. Szegő, Toeplitz Forms and their Applications, 1958, p. 84—89. ² S. Bernstein, J. Math. pures et appl., 9, 127 (1930). ³ Н. И. Ахиезер, 36. труд Инст. математики АН УССР, № 4, 151 (1940). ⁴ Я. Л. Геронимус, Матем. сборн., 9, (51), 121 (1941).

М. И. ВИШИК и член-корреспондент АН СССР Л. А. ЛЮСТЕРНИК

ВОЗМУЩЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ И СОБСТВЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ

В ⁽¹⁾ авторы исследовали возмущение решений некоторых линейных уравнений — алгебраических и дифференциальных. В настоящей заметке аналогичными методами исследуется вопрос о возмущении собственных значений и элементов (в несамосопряженном случае) *.

1. Алгебраический случай. Пусть A_0, A_1 и $A_\varepsilon = A_0 + \varepsilon A_1$ — n -мерные матрицы (вообще говоря, неэрмитовы) и пусть $\lambda = 0$ — собственное значение для A_0 ; ему отвечает инвариантное пространство S_0 размерности N — линейная оболочка собственных и присоединенных векторов, отвечающих собственному значению $\lambda = 0$.

Как известно, для матрицы A_0 существует базис Жордана $\{x_{ij}\}$, отвечающий собственному значению $\lambda = 0$, где $\{x_{i0}\}$ ($i = 1, 2, \dots, r$) — полная система собственных векторов, отвечающих собственному значению $\lambda = 0$: $A_0 x_{i0} = 0$; x_{ij} ($j = 1, 2, \dots, n_i - 1$) — отвечающие x_{i0} присоединенные векторы (j -го порядка), образующие цепочку Жордана длины n_i и удовлетворяющие соотношениям $A_0 x_{ij} = x_{i, j-1}$ (при $j = 1, 2, \dots, n_i - 1$).

Пусть E_{i0} — линейная оболочка всех собственных векторов x_{i0} , которым отвечают цепочки Жордана одной и той же длины n_i , $n_1 > n_2 > \dots > n_l > 1$; p_i — размерность E_{i0} ; E_{ij} ($j = 1, 2, \dots, n_i - 1$) — линейная оболочка присоединенных к x_{i0} собственных векторов x_{ij} j -го порядка. Очевидно, размерность N пространства S_0 равна

$$N = \sum_{i=1}^l p_i n_i$$

и

$$S_0 = \sum_{i=1}^l \sum_{j=0}^{n_i-1} E_{ij}.$$

Теорема. При описанной структуре инвариантного пространства S_0 , отвечающего собственному значению $\lambda = 0$ матрицы A_0 , матрица A_ε

имеет $N = \sum_{i=1}^l n_i p_i$ собственных значений λ_ε , стремящихся к нулю при $\varepsilon \rightarrow 0$; из них $n_i p_i$ собственных значений выражаются степенными рядами вида

$$\lambda_\varepsilon = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k \varepsilon^{k/n_i}, \quad (1)$$

* Содержание обеих заметок было доложено на V Всесоюзной конференции по функциональному анализу в Баку в октябре 1959 г.

причем $\lambda_k = \lambda_k(q)$ ($q = 1, 2, \dots, n_i p_i$), и им отвечают собственные векторы

$$v_\varepsilon = \sum_{k=0}^{\infty} v_k \varepsilon^{k/n_i}. \quad (2)$$

При этом $v_0 = \sum_{j=1}^i v_{j0}$, $v_{j0} \in E_{j0}$; v_{i0} и $\lambda_1^{n_i}$ суть отвечающие друг другу собственные вектор и значение некоторого оператора C_i , действующего из E_{i0} в E_{i0} , а v_{j0} определяются через v_{i0} путем применения фиксированного линейного оператора B_{ji} , действующего из E_{i0} в E_{j0} .

В формулировке теоремы надо оговорить, что каждый оператор C_i имеет отличные от нуля и различные собственные числа. Матрица оператора C_1 имеет вид $C_1 = \|(A_1 y_i, z_j)\|_{i,j=1,\dots,p_1}$, где y_i ($i = 1, \dots, p_1$) образуют базис в E_{10} , а z_j ($j = 1, \dots, p_1$) образуют соответственный базис в подпространстве E_{10}^* , играющем аналогичную роль для сопряженной матрицы A_0^* . Аналогично, на основе некоторого рекуррентного процесса, строятся C_2, \dots, C_l , а также B_{ij} .

Коэффициенты λ_k , v_k ($k = 1, 2, \dots$) разложений (1), (2) получаются последовательным решением системы уравнений

$$A_0 v_0 = 0; \quad (3)$$

$$A_0 v_k = b_k = \begin{cases} \sum_{j=1}^k \lambda_j v_{k-j} & \text{при } k < n_i, \\ \sum_{j=1}^k \lambda_j v_{k-j} - A_1 v_{k-n_i} & \text{при } k \geq n_i, \end{cases} \quad (4)$$

полученной в результате сравнения коэффициентов в равенстве $(A_\varepsilon - \lambda_\varepsilon I) v_\varepsilon = 0$ при подстановке в него разложений (1), (2). При этом, так как мы находимся на спектре, используются условия разрешимости уравнений (4), в результате чего на $(n_i + k)$ -м шаге итерации определяются v_k и λ_{k+1} .

В простейшем случае наличия одного ящика Жордана разложения λ_ε и v_ε будут такими же, как приведенные ниже в п. 2. Теорема остается также справедливой, если матрица A_ε разлагается по ε в сходящийся степенной ряд.

2. Рассмотрим теперь случай дифференциальных операторов, ограничившись для простоты операторами второго порядка и их линейной зависимостью от ε . Пусть L_0 — эллиптический (вообще говоря, несамосопряженный) оператор второго порядка; L_1 — оператор порядка не выше второго; $L_\varepsilon = L_0 + \varepsilon L_1$, причем эти операторы действуют на функции u , определенные в области D с границей Γ и обращающиеся в нуль на Γ : $u|_\Gamma = 0$. Коэффициенты L_0 и L_1 непрерывны в $D + \Gamma$, а граница Γ гладкая.

Пусть оператор L_0 при этих граничных условиях имеет $\lambda = 0$ собственным значением. Как известно, под цепочкой Жордана u_0, u_1, \dots, u_{n-1} , отвечающей собственному значению $\lambda = 0$, понимаются последовательные решения задач

$$\begin{aligned} L_0 u_0 &= 0 & u_0|_\Gamma &= 0; \\ L_0 u_i &= u_{i-1}, & u_i|_\Gamma &= 0 \quad (i = 1, \dots, n-1). \end{aligned} \quad (5)$$

Число элементов такой цепочки $\{u_i\}$ ограничено.

Теорема, сформулированная выше для матриц, оказывается справедливой и в нашем случае. Мы приведем построение разложения собственных значений λ_ε оператора L_ε и его собственных функций v_ε в случае, когда имеется лишь одна цепочка Жордана и длина ее равна n . Как

и выше, будем искать разложения λ_ε и v_ε в виде

$$\lambda_\varepsilon = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k \varepsilon^{k/n}, \quad v_\varepsilon(x) = \sum_{k=0}^{\infty} v_k(x) \varepsilon^{k/n}. \quad (6)$$

Подставляя эти разложения в уравнение $((L_0 + \varepsilon L_1) - \lambda_\varepsilon I) v_\varepsilon = 0$, получаем систему уравнений

$$L_0 v_0 = 0; \quad v_0|_\Gamma = 0; \quad (7)$$

$$L_0 v_k = b_k, \quad b_k = \begin{cases} \sum_{j=1}^k \lambda_j v_{k-j} & \text{при } 0 < k < n, \\ \sum_{j=1}^k \lambda_j v_{k-j} - L_1 v_{k-n} & \text{при } k \geq n, \end{cases} \quad (8)$$

$$v_k|_\Gamma = 0 \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Обозначим через u_0 и z_0 собственные функции данного и сопряженного операторов:

$$L_0 u_0 = 0, \quad u_0|_\Gamma = 0; \quad L_0^* z_0 = 0, \quad z_0|_\Gamma = 0. \quad (9)$$

Тогда, как известно, условием разрешимости задачи (8) является выполнение равенства

$$\int_D b_k z_0 dx = (b_k, z_0) = 0. \quad (10)$$

Из (7) видно, что $v_0 = u_0$ (или Cu_0 , $C = \text{const}$), условие (10) при $k = n$ (если пронормировать соответственно u_0 и учесть, что $(v_{k-j}, z_0) = 0$ при $n - 2 \geq j > 0$) приводит к уравнению

$$\lambda_1^n - (L_1 u_0, z_0) = 0. \quad (11)$$

Мы делаем предположение

$$(L_1 u_0, z_0) = C \neq 0.$$

Тем самым из (11) определяется n различных значений $\lambda_1 = \sqrt[n]{C}$. Выберем одно из них и обозначим его через λ_1 . Мы тогда из (8) при $k = 1$ найдем v_1 . Далее, используя последовательно (10) и (8), найдем $\lambda_2, v_2, \dots, \lambda_p, v_p, \lambda_{p+1}, \dots$

Доказательство сходимости, как и в алгебраическом случае, сводится к построению соответствующей мажоранты. С соответствующими усложнениями проходит итерационный процесс и в общем случае.

3. В ⁽²⁾, § 9 для самосопряженного случая исследуется возмущение собственных значений и функций, когда возмущенный оператор более высокого порядка, чем невозмущенный. При этом возникают явления пограничного слоя. В несамосопряженном случае, когда возмущенный оператор будет более высокого порядка, чем невозмущенный, разложение для собственных значений аналогично формуле (6), а в разложении для собственных функций появятся дополнительные члены типа пограничного слоя, как в ⁽²⁾.

Поступило
26 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, ДАН, 129, № 6 (1959). ² М. И. Вишик, Л. А. Люстерник, Усп. матем. наук, 12, в. 5 (77), 3 (1957).

М. Г. КРЕЙН

К ТЕОРИИ ЛИНЕЙНЫХ НЕСАМОСOPЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 IX 1959)

В дальнейшем \mathfrak{H} обозначает сепарабельное гильбертово пространство; \mathfrak{R} — линейное кольцо всех линейных ограниченных операторов, действующих в \mathfrak{H} ; \mathfrak{I} — двусторонний идеал в \mathfrak{R} всех вполне непрерывных операторов; \mathfrak{S} — двусторонний идеал в \mathfrak{R} всех операторов $A \in \mathfrak{S}$ таких, что $\text{Sp}(A^*A)^{1/2} < \infty$ (т. е. имеющий след $\text{Sp } A$, абсолютно сходящийся).

Если $A \in \mathfrak{S}$, то имеет смысл величина $\det(I + A)$, определяемая как предел при $n \rightarrow \infty$ определителя $|\delta_{jk} + (A\varphi_j, \varphi_k)|_1^n$, где $\{\varphi_j\}_1^\infty$ — какой-либо ортонормированный базис в \mathfrak{H} ; этот предел всегда существует и не зависит от выбора базиса. Легко показывается, что если $A, B \in \mathfrak{S}$, $AB \in \mathfrak{S}$ и $BA \in \mathfrak{S}$, то $\det(I + AB) = \det(I + BA)$.

Если $A, B \in \mathfrak{R}$, $B - A \in \mathfrak{S}$, то детерминант

$$D_{B/A}(\lambda) = \det[(I - \lambda B)(I - \lambda A)^{-1}] = \det[I + \lambda(B - A)(I - \lambda A)^{-1}]$$

имеет смысл для всех комплексных λ , для которых существует $(I - \lambda A)^{-1} \in \mathfrak{R}$. В (1) уже отмечалось, что если $A \in \mathfrak{R}$, $B - A \in \mathfrak{S}$, $C - B \in \mathfrak{S}$, то $D_{C/A}(\lambda) = D_{C/B}(\lambda) D_{B/A}(\lambda)$.

Оператор $A \in \mathfrak{R}$ называется диссипативным, если в его разложении на эрмитовы компоненты $A = A_R + iA_I$ мнимая компонента $A_I = (A - A^*)/2i$ есть неотрицательный оператор: $(A_I f, f) \geq 0$ ($f \in \mathfrak{H}$).

Имеет место следующее обобщение теоремы М. С. Лившица (2) и М. С. Бродского (3) о характеристическом операторе диссипативного оператора.

Теорема 1. Пусть $A = G + iH$ ($H = A_I$) — диссипативный оператор, $B = G + iF$, где $-H \leq F \leq H$.

Тогда при $\text{Im } \lambda < 0$ оператор

$$W_\lambda = I + i(H - F)^{1/2}(A - \lambda I)^{-1}(H - F)^{1/2}$$

является нерастягивающим, т. е. $|W_\lambda f| \leq |f|$ ($f \in \mathfrak{H}$).

Теорема вытекает из легко проверяемого тождества

$$I - W_\lambda^* W_\lambda = (H - F)^{1/2}[R_\lambda^*(H + F)R_\lambda - 2\text{Im } \lambda R_\lambda^* R_\lambda](H - F)^{1/2},$$

где $R_\lambda = (A - \lambda I)^{-1}$. Если дополнительно выполняется условие $H \in \mathfrak{S}$ (т. е. $\text{Sp } H < \infty$), то, полагая $T = A - B = H - F$, будем иметь

$$D_{B/A}(\lambda) = \det[I - i\lambda T(I - \lambda A)^{-1}] = \det[I - i\lambda T^{1/2}(I - \lambda A)^{-1}T^{1/2}] = \det W_{1/\lambda}.$$

Теорема 2. Если операторы A и B удовлетворяют условиям предыдущей теоремы и $\text{Sp } H < \infty$, то $|D_{B/A}(\lambda)| \leq 1$ при $\text{Im } \lambda > 0$.

Если $A = G + iH \in \mathfrak{R}$, $H \in \mathfrak{S}$, то, полагая $A_1 = G + iH_1$, $H_1 = H_+ + H_-$, где H_+ и H_- — ортогональные неотрицательные операторы из разложения $H = H_+ - H_-$, будем иметь

$$D_{G/A}(\lambda) = D_{G/A_1}(\lambda) D_{A_1/A}(\lambda) = D_{G/A_1}(\lambda) / D_{A/A_1}(\lambda),$$

причем по теореме 2 функции $D_{G/A_1}(\lambda)$ и $D_{A/A_1}(\lambda)$ будут по модулю ≤ 1 при $\text{Im } \lambda > 0$. Отсюда

Теорема 3. Если $A = G + iH \in \mathfrak{R}$, $H \in \mathfrak{S}$, то внутри верхней (нижней) полуплоскости $\text{Im } \lambda > 0$ ($\text{Im } \lambda < 0$) функция $\bar{D}_{G/A}(\lambda)$ представима в виде частного двух голоморфных ограниченных функций.

2. Кратностью χ -числа (характеристического числа) оператора $A \in \mathfrak{S}$ называется размерность соответствующего корневого пространства оператора A . Через $n(r; A)$, $n_{\pm}(r; A)$ обозначаются соответственно точное число (т. е. с учетом кратности) χ -чисел оператора A в круге $|\lambda| \leq r$, в интервале $(0, r]$ или $[-r, 0]$.

Оператор $A \in \mathfrak{S}$ называется вольтерровым, если у него отсутствуют χ -числа.

Ряд утверждений приводимой ниже теоремы 4 легко выводится из теоремы 3 и теоремы автора (4), согласно которой целая функция $f(\lambda)$, представимая внутри каждой из двух полуплоскостей $\text{Im } \lambda > 0$ и $\text{Im } \lambda < 0$ в виде частного двух ограниченных голоморфных функций, всегда обладает свойствами:

$$1) \ln |f(\lambda)| = O(|\lambda|) \text{ при } \lambda \rightarrow \infty; \quad 2) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\ln |f(\lambda)||}{1 + \lambda^2} d\lambda < \infty. \quad (1)$$

Теорема 4. Если оператор $A = G + iH$ является вольтерровым и $H \in \mathfrak{S}$, то целая функция $f(\lambda) = D_{G/A}(\lambda) \exp(-i\lambda \text{Sp } H)$ обладает свойствами (1) и представима в виде

$$f(\lambda) = \prod_j (1 - \lambda / \alpha_j) e^{\lambda / \alpha_j},$$

где $\{\alpha_j\}$ — полная последовательность χ -чисел оператора A . Для этой последовательности существует общий предел

$$\frac{h}{\pi} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_+(r; G)}{r} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_-(r; G)}{r},$$

причем $|\text{Sp } H| \leq h \leq \text{Sp } |H| (= \text{Sp } H_+ + \text{Sp } H_-)$. Если, в частности, оператор A диссипативен, то $h = \text{Sp } H$.

Более слабое утверждение сформулировано в (5). Общий метод, изложенный в (6) (см. также (1)), позволяет сделать следующее заключение из теоремы 4.

Теорема 5. Если оператор $A = G + iH \in \mathfrak{S}$ диссипативен, $\text{Sp } H < \infty$ и выполняется хотя бы одно из двух условий:

$$1) \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\bar{n}_+(r; G)}{r} = 0; \quad 2) \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_-(r; G)}{r} = 0,$$

то система корневых векторов оператора A полна в \mathfrak{H} .

Эта теорема, будучи усилением теоремы 1 из (1), по существу уже следует из приведенных в этой статье соображений.

3. Если $A = G + iH \in \mathfrak{S}$ и $H \in \mathfrak{S}$, то

$$D_{A^*/A}(\lambda) = D_{A^*/G}(\lambda) D_{G/A}(\lambda) = D_{G/A}(\lambda) / \bar{D}_{G/A}(\lambda). \quad (2)$$

Поясним, что мы пишем $g(\lambda) = \bar{f}(\lambda)$, если $g(\bar{\lambda}) = \overline{f(\lambda)}$. Из (2) следует, что $|D_{A^*/A}(\lambda)| = 1$ при $\text{Im } \lambda = 0$. Отсюда и из теоремы 3 без труда получается:

Теорема 6. Если оператор $A = G + iH \in \mathfrak{S}$ и $H \in \mathfrak{S}$, то

$$D_{A^*/A}(\lambda) = e^{2ia\lambda} \prod_j \frac{1 - \lambda / \bar{\lambda}_j}{1 - \lambda / \lambda_j},$$

где $\{\lambda_j\}$ — полная последовательность χ -чисел оператора A ,

$$a = \operatorname{Sp} H - \sum_j \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\lambda_j} \right). \quad (3)$$

4. Как известно, логарифмической длиной L_g измеримого множества $\Delta \subset (1, \infty)$ называется интеграл по Δ от dr/r . В статье (7) В. К. Хейман установил важную теорему, которая, в частности, содержит следующее предложение.

Пусть $u(\lambda)$ — неотрицательная супергармоническая функция в открытой верхней полуплоскости и $h = \inf(u(\lambda)/\operatorname{Im} \lambda)$, когда λ пробегает эту полуплоскость. Тогда найдется такое множество $\Delta \subset (1, \infty)$ с $L_g(\Delta) < \infty$, что при $\rho \rightarrow \infty$, минуя Δ , равномерно по θ ($0 < \theta < \pi$) будет выполняться предельное соотношение $\lim(u(\rho e^{i\theta})/\rho) = h \sin \theta$.

Это предложение в сочетании с теоремами 3 и 6, а также формулой Йенсена:

$$N(\rho; G) - N(\rho; A) = \int_0^\rho \frac{n(r; G)}{r} dr - \int_0^\rho \frac{n(r; A)}{r} dr = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln |D_{G/A}(\rho e^{i\theta})| d\theta$$

приводит к следующему выводу:

Теорема 7. Если $A = G + iH \in \mathfrak{J}$, $H \in \mathfrak{S}$, то при $\rho \rightarrow \infty$, минуя подходящее множество Δ с $L_g(\Delta) < \infty$, будет выполняться асимптотическое соотношение:

$$N(\rho; G) - N(\rho; A) = c\rho + o(\rho), \quad (4)$$

где константа $c \geq 2|a|/\pi$ (величина a определена в (3)). Если оператор A диссипативен, то $c = 2a/\pi$.

Отсюда и из одной теоремы М. С. Лившица (2) (см. также (8)) вытекает

Теорема 8. Для того чтобы система корневых векторов вполне непрерывного диссипативного оператора $A = G + iH$ с $H \in \mathfrak{S}$ была полна, необходимо и достаточно, чтобы $N(\rho; G) - N(\rho; A) = o(\rho)$, когда $\rho \rightarrow \infty$, минуя подходящее множество Δ с $L_g(\Delta) < \infty$.

Следует указать, что в своей недавней статье (9) Б. Я. Левин развил методы, позволившие ему показать (без использования бесконечных определителей), что в случае диссипативного оператора $A = G + iH \in \mathfrak{J}$ с $\operatorname{Sp} H < \infty$ выполняется асимптотическое неравенство $N(\rho; G) - N(\rho; A) \leq \leq \rho \operatorname{Sp} H + o(\rho)$, когда $\rho \rightarrow \infty$, минуя некоторое множество Δ с $L_g(\Delta) < \infty$. Совместное обсуждение соображений статьи (9) показало, что к ним немного нужно добавить, чтобы для указанного случая получить соотношение (4) с некоторым $c \leq 2a/\pi$ (для этого случая в теореме 7 утверждается, что $c = 2a/\pi$). После этого автор пересмотрел методы своей статьи (1) и обнаружил, что, несколько их дополнив, можно прийти к результатам настоящей статьи.

Одесский инженерно-строительный институт

Поступило
16 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 14, в. 3 (87), (1959). ² М. С. Лившиц, Матем. сборн., 34 (76), 1 (1954). ³ М. С. Бродский, Матем. сборн., 39 (81), 2 (1956). ⁴ М. Г. Крейн, Изв. АН СССР, сер. матем., 11, 309 (1947). ⁵ И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, ДАН, 128, № 2 (1959). ⁶ В. Б. Лидский, ДАН, 119, № 6 (1958); Тр. Моск. матем. общ., 8, 83 (1959). ⁷ W. K. Hayman, J. Math. Pures et Appl., 35, 115 (1956). ⁸ Б. Р. Мукминов, ДАН, 99, № 4 (1954). ⁹ Б. Я. Левин, Сборн. тр. Харьковск. инст. инж. ж.-д. транспорта, 1959.

Н. Н. МЕЙМАН

К ТЕОРИИ ПОЛИНОМОВ, НАИМЕНЕЕ УКЛОНЯЮЩИХСЯ ОТ НУЛЯ

(Представлено академиком Л. С. Понтрягиным 28 V 1959)

1°. В настоящей работе описывается некоторая общая конструкция, позволяющая находить вид решения всех экстремальных задач, имеющих единственное решение с определенным числом точек максимального отклонения от нуля. Таковы, например, известные задачи о наименее уклоняющемся полиноме с несколькими заданными старшими коэффициентами или о полиноме, наименее уклоняющемся от нуля на нескольких заданных интервалах. Мы ограничиваемся описанием конструкции для полиномов, но с соответствующими изменениями конструкция переносится на целые функции и другие классы функций, что позволяет решать в этих классах функций ряд экстремальных задач.

2°. Пусть $Q_n(z) = U_n(x, y) + iV_n(x, y)$ — произвольный вещественный полином вида $z^n + c_1 z^{n-1} + \dots$ и $A > 0$. Через $\mu(Q_n; A)$ обозначим множество точек, в которых $V_n(x, y) = 0$ и $|Q_n(z)| \leq A$. Множество $\mu(Q_n; A)$ замкнуто, ограничено, симметрично относительно вещественной оси. Дополнение к $\mu(Q_n; A)$ связно, т. е. является областью. Эту область обозначим через $\mathfrak{G}(Q_n; A)$. Каждая из ветвей функции $(A^2 - Q_n^2(z))^{1/2}$ однозначна в \mathfrak{G} . Выберем ветвь, значение которой стремится к $iQ_n(z)$ при $z \rightarrow \infty$, и определим функцию $\omega(z; Q_n; A) = A^{-1}(Q_n(z) - i\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)})$. Функция $\omega(z)$ допустима в \mathfrak{G} (см. (1)) и $\bar{\omega}(z) = A^{-1}(Q_n(z) + i\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)})$. Так как $\omega(z)\bar{\omega}(z) = 1$, то $\omega(z)$ и $\bar{\omega}(z)$ не имеют конечных нулей. Функция $\bar{\omega}(z) = \bar{\omega}(z)/\omega(z)$ имеет в точке $z = \infty$ нуль порядка $2n$, поэтому множество M (см. (1)) пусто и $\omega(z) \in HB(\mathfrak{G})$. Введем функцию $\varphi(z) = -i2^{-1} \ln \zeta(z) = i \ln \omega(z)$. Функция $\varphi(z)$ вещественна на μ и строго возрастает вдоль каждой компоненты μ . В точках \mathfrak{G} $\operatorname{Im} \varphi(z) > 0$. Индекс $S_0 = 0$ (см. (1)) и каждый корень кратности k уравнения $\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)} = 0$ имеет в \mathfrak{G} угловую окрестность раствора $k^{-1}\pi$ (см. теорему 3 из (1)); в частности, все граничные точки множества μ являются корнями кратности $1/2$. Не может существовать замкнутый контур, вдоль которого $\Delta \arg \omega(z) \neq 0$. Отсюда следует, что компонента множества μ может содержать не более одного вещественного отрезка. Пусть μ имеет p таких компонент первого рода μ_1, \dots, μ_p . Кроме того μ может содержать $2l$ компонент $\gamma_1, \bar{\gamma}_1, \dots, \gamma_l, \bar{\gamma}_l$ второго рода, не содержащих вещественных отрезков. Будем рассматривать лишь полиномы $Q_n(z)$ общего положения, т. е. такие, что в пространстве коэффициентов соответствующие точки не лежат на некотором конечном числе алгебраических поверхностей. Исключительные поверхности определяются из хода рассуждения. Каждая компонента μ_j первого рода состоит из вещественной базы и, возможно, некоторого числа аналитических дуг $\delta^v + \bar{\delta}^v$, ортогональных базе. На δ^v единственным нулем уравнения $\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)} = 0$ служит

конец дуги σ^v . В вещественной точке δ^v, x_v $Q'_n(x_v) = 0$. Пусть q — общее число таких дуг $\delta^v + \bar{\delta}^v$. Каждая компонента γ является гладкой простой дугой и $\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)}$ обращается в нуль лишь в ее концах. Из подсчета числа нулей $\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)}$ вдоль μ следует соотношение $p + q + 2l = n$. Число вещественных нулей производной $Q'_n(z)$ равно $q + (p - 1 + 2m)$, q этих нулей лежат на μ . Число комплексных нулей $Q'_n(z)$ равно $n - 1 - (q + p - 1 + 2m) = 2(l - m)$. Пусть $\mathfrak{G}_+(Q_n; A)$ — пересечение области $\mathfrak{G}(Q_n; A)$ с полуплоскостью $\text{Im } z \geq 0$. Граница \mathfrak{G}_+ состоит из p вещественных баз компонент первого рода, $p + 1$ дополнительных к ним интервалов вещественной оси, q дуг δ^v и компонент $\gamma_1, \dots, \gamma_l$. Через каждый комплексный нуль z_0 ($\text{Im } z_0 > 0$) производной $Q'_n(z)$ проходят две ортогональные кривые $\arg \omega(z) = \arg \omega(z_0)$. Для полинома $Q_n(z)$ общего положения можем считать, что эти кривые не проходят через другие нули $Q'_n(z)$. Вдоль одной из этих кривых $|\omega(z)|$ строго убывает по обе стороны от точки z_0 , а вдоль другой кривой $|\omega(z)|$ строго возрастает. Первая из этих кривых соединяет две разные компоненты μ (только одна из них может быть компонентой первого рода). Пусть ξ_0 — вещественный нуль $Q'_n(z)$, $\xi_0 \in \mu$ и $|Q_n(x)|$ имеет в точке ξ_0 минимум (x вещественно). Вдоль кривой $\arg \omega(z) = \arg \omega(\xi_0)$ $|\omega(z)|$ строго убывает, поэтому эта кривая кончается в одном из концов компоненты γ .

Итак, в \mathfrak{G}_+ существуют: 1) $l - m$ кривых, каждая из которых соединяет либо две разных компоненты второго рода, либо компоненту первого рода с компонентой второго рода; вдоль каждой из этих кривых $\arg \omega(z) = \text{const} \neq 0 \pmod{\pi}$; 2) m кривых, каждая из которых соединяет вещественную ось с компонентой второго рода; вдоль этих кривых $\arg \omega(z) \equiv 0 \pmod{\pi}$. Разрезы, проведенные вдоль всех этих кривых, не разбивают \mathfrak{G}_+ на несвязные части, так как в этом случае существовала бы замкнутая кривая, вдоль которой $\Delta \arg \omega(z) < 0$. Односвязную область, полученную из \mathfrak{G}_+ при помощи этих разрезов, назовем фундаментальной областью $F(Q_n; A)$, ее границу обозначим через \dot{F} .

3°. Функция $t = \varphi(z)$ конформно отображает область $F(Q_n; A)$ на область $T(Q_n; A)$; $\varphi(z)$ нормируем условием $\text{Re } \varphi(-\infty) = -n\pi$. Обход вдоль \dot{F} начиная с $x = -\infty$ определяет нумерацию всех элементов границы \dot{F} . Функцию $\varphi(z)$ можно представить в виде

$$\varphi(z) = - \int_{z_v}^z \frac{Q'_n(z) dz}{\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)}} - (n - v + 1)\pi, \quad z \in F, \quad (1)$$

где z_v — v -й нуль функции $\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)}$ вдоль \dot{F} и путь интегрирования лежит в F .

Обозначим вещественные нули $Q'_n(z)$, лежащие в основании дуг $\delta_1, \dots, \delta^q$, через x_1, \dots, x_q , а вещественные нули, лежащие на дополнительных промежутках, ξ_1^k, ξ_2^k, \dots , где $k = 0, 1, \dots, p$ — номер дополнительного промежутка. Точки ξ_{2i+1}^0 и $\xi_{2i}^k, k \geq 1$, являются точками минимума для $|Q_n(x)|$ и через них проходят разрезы $C_i^k, k = 0, 1, \dots, p$. Нули $Q_n(z)$ в верхней полуплоскости обозначим через $\zeta_1, \dots, \zeta_{l-m}$ и проходящие через них разрезы через B_i . Пусть ζ — текущая точка \dot{F} и $N(\zeta)$ — число нулей функции $\sqrt{A^2 - Q_n^2(z)}$ на дуге $\dot{F}(-\infty, \zeta]$; тогда $\arg \omega(\zeta) - \arg \omega(-\infty) = -(N - 1 + \theta)\pi$, где $0 \leq \theta < 1, N \geq 1$. Соответствующие точки двух берегов разреза будем обозначать через ζ_- и ζ_+ ; каждый нуль полинома $Q_n(z)$, лежащий на разрезе δ^v или γ , считается дважды.

Рассмотрим образы элементов \hat{F} при отображении $t = \varphi(z)$.

1) Каждая компонента γ отображается на один или несколько отрезков вещественной оси общей длины 2π . Точки $\varphi(\zeta_-)$ и $\varphi(\zeta_+)$ расположены симметрично относительно точки $(N(\zeta_-) + j - n)\pi$, где j — число компонент второго рода на дуге $\hat{F}(\zeta_-, \zeta_+)$.

2) Минус-берег разреза B_i переходит в оба берега следующего разреза плоскости t : $0 \leq \operatorname{Im} t \leq \ln |\omega(\zeta_i)|$, $\operatorname{Re} t = [N(\zeta_{i,-}) + \theta_i - 1 - n]\pi$, где $0 < \theta_i < 1$; образ плюс-берега разреза B_i параллельно сдвинут на $2m_i\pi$, где m_i — число компонент второго рода на пути, соединяющем оба берега разреза.

3) Минус-берег дуги δ^ν отображается на один или несколько вещественных интервалов общей длины $\tau^\nu\pi$, $0 < \tau^\nu < 1$, отделенных друг от друга интервалами длины, кратной 2π . Образы точек ζ_- и ζ_+ дуги δ^ν расположены симметрично относительно точки $[N(\zeta_-) + j - n]\pi$, где j — число компонент γ на участке пути $\hat{F}(\zeta_-, \zeta_+)$.

4) Минус-берег разреза C_i^k , $k \geq 1$, переходит в участок плюс-берега разреза $\operatorname{Re} t = [N(\zeta_{2i-1}^k) - 1 - n]\pi$, $\ln |\omega(\zeta_{2i}^k)| \geq \operatorname{Im} t \geq 0$; длина всего разреза равна $\ln |\omega(\zeta_{2i-1}^k)|$; при $k = 0$ индексы $2i$ и $2i - 1$ нужно увеличить на 1. Под точкой ξ_0^0 понимается $x = -\infty$. Плюс-берег разреза C_i^k , $k \geq 1$, отображается на участок минус-берега разреза $\operatorname{Re} t = [N(\zeta_{2i+1}^k) - 1 - n]\pi$, $0 \leq \operatorname{Im} t \leq \ln |\omega(\zeta_{2i}^k)|$; длина всего разреза равна $\ln |\omega(\zeta_{2i+1}^k)|$; при $k = 0$ индексы $2i$ и $2i + 1$ нужно увеличить на 1. Если ξ_{2i}^p — наибольший вещественный нуль $Q_n(z)$, то под точкой ξ_{2i+1}^p нужно понимать $+\infty$.

4°. $T(Q_n; A)$ представляет собой бесконечную полуполосу основанием которой служит вещественный отрезок $[-n\pi, 0]$. Слева и справа T ограничена полупрямыми $\operatorname{Re} t = -n\pi$, $\operatorname{Re} t = 0$, $\operatorname{Im} t \geq 0$. В T имеется $l - m$ пар разрезов, параллельных мнимой оси, длины $\ln |\omega(\zeta_i)|$, $i = 1, \dots, l - m$, с основаниями в точках $\operatorname{Re} t = -\arg \omega(\zeta_{i,-})$, $\operatorname{Re} t = -\arg \omega(\zeta_{i,+})$ и $l - 1 + m$ разрезов длины $\ln |\omega(\xi_{2i}^0)|$ при $k = 0$ и $\ln |\omega(\xi_{2i+1}^k)|$ при $k \geq 1$. Основания этих разрезов лежат в точках $-\arg \omega(\xi_{2i}^0) = [N(\xi_{2i}^0) - 1 - n]\pi$ и $-\arg \omega(\xi_{2i+1}^k) = [N(\xi_{2i+1}^k) - 1 - n]\pi$. Для T , рассматриваемой как образ, кроме указанных $l - m$ непрерывных параметров θ_i и $l - m + p - 1 + m$ непрерывных параметров $\ln |\omega(\zeta_i)|$, $\ln |\omega(\xi_{2i}^0)|$ и $\ln |\omega(\xi_{2i+1}^k)|$, $k \geq 1$, и целочисленных параметров $N(\zeta_{i,\mp})$, $N(\xi_{2i}^k)$, $N(\xi_{2i+1}^k)$ имеют существенное значение следующие величины: 1) длины образов разрезов C_i^k , равные $\ln |\omega(\xi_{2i+1}^k)|$ и $\ln |\omega(\xi_{2i}^k)|$, $k \geq 1$; 2) параметры τ^ν , $\nu = 1, \dots, q$. Общее число непрерывных параметров T равно $(l - m) + (l + p - 1 + q) = n - 1$.

Число различных комбинаций целочисленных параметров, определяющих тип полуполосы T , равно

$$\sum_{p, q, l, m} \binom{p+q-1}{q} \binom{p+m}{m} R_{l, m, p+q}, \quad \text{где } 0 \leq p, 0 \leq q, 0 \leq m \leq l; \quad (2)$$

$$R_{l, m, \nu} = \sum_{i=m}^l \binom{i-1}{m-1} 2^{l-i} \left[1 \cdot \binom{\nu}{1} 2^{-1} + \binom{l-i-1}{1} \binom{\nu}{2} 2^{-2} + \dots \right. \\ \left. \dots + \binom{l-i-1}{\nu} \binom{\nu}{\nu} 2^{-\nu} \right]. \quad (3)$$

и всегда, $p + q + 2l = n$. При $l - i \leq \nu$ суммирование в скобке обрывается на $(l - i)$ -м члене. При $i = l$ вся скобка заменяется единицей.

$$R_{0,0,\nu} = 1, \quad R_{1,0,\nu} = \nu, \quad R_{1,1,\nu} = 1. \quad (4)$$

Можно показать, что каждой полуполосе T с некоторым набором непрерывных и целочисленных параметров соответствует полином $Q_n(z)$, константа A и область $F(Q_n; A)$.

Теорема. Двум полиномам $Q_n^1(z)$, $Q_n^2(z)$ и величинам A_1, A_2 тогда и только тогда соответствует полуполоса T с одними и теми же параметрами, когда эти полиномы и величины связаны соотношениями

$$Q_n^2(z) = a^{-n} Q_n^1(az + b), \quad A_2 = a^{-n} A_1, \quad a > 0. \quad (5)$$

Доказательство. Функция $\varphi_1^{-1}[\varphi_2(z)]$ конформно отображает фундаментальную область $F(Q_n^2; A_2)$ на фундаментальную область $F(Q_n^1; A_1)$. При этом точки ζ_-^2 и ζ_+^2 границы $F(Q_n^2; A_2)$ переходят в точки ζ_-^1 и ζ_+^1 границы $F(Q_n^1; A_1)$ и все разрезы в $F(Q_n^1; A_1)$ и $F(Q_n^2; A_2)$ можно склеить, т. е. $\varphi_1^{-1}[\varphi_2(z)]$ конформно отображает верхнюю полуплоскость на самое себя и, следовательно, $\varphi_1^{-1}[\varphi_2(z)] = az + b$ или $\varphi_2(z) = \varphi_1(az + b)$.

Институт теоретической и экспериментальной физики
Академии наук СССР

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Мейман, ДАН, **124**, № 6 (1959). ² Н. Н. Мейман, ДАН, **125**, № 5 (1959)*.

* Поправка к работе (2). Теорема 4 и оценка снизу в неравенстве (2) доказаны лишь в предположении, что нуль не является асимптотическим значением в функции $u[z(\zeta)] = f(\zeta) : v[z(\zeta)]$. В противном случае в теореме 4 слово «равно» нужно заменить на «не больше». Если $f(\zeta)$ — целая функция, то число нетривиальных нулей $u(\zeta) = f(\zeta)$ в плоскости ζ равно или не больше $\alpha^0 + \delta_- + \delta_+$. В случае $0 < u(x_i) : f(x_i) < 1$ $2\gamma_i = 1$ в неравенстве (2). В примере α^0 нужно удвоить и при $0 < \cos \sigma c : f(0) < 1$ слагаемое 2 в соотношении (3) заменить на 1.

М. А. НАЙМАРК

О РАЗЛОЖЕНИИ НА НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕНЗОРНОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ДВУХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СЕРИИ СОБСТВЕННОЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 17 IX 1959)

В предыдущих статьях ⁽⁴⁻⁶⁾ автором была решена задача разложения неприводимых представлений тензорного произведения двух неприводимых унитарных представлений собственной группы Лоренца в тех двух случаях, когда оба перемножаемых представления принадлежат основной серии или одно из этих представлений принадлежит основной серии, второе — дополнительной серии.

Данная статья посвящена тому оставшемуся еще случаю, когда оба перемножаемых представления принадлежат дополнительной серии. Именно, мы выясняем здесь, на какие неприводимые представления разлагается тензорное произведение $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$ двух представлений \mathfrak{D}_{v_1} , \mathfrak{D}_{v_2} дополнительной серии. Всюду в данной статье используются обозначения и результаты статей ^(4, 5).

Представление $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$ реализуется в пространстве $\mathfrak{H}_{v_1} \times \mathfrak{H}_{v_2}$ — замыкании по скалярному произведению

$$(f_1, f_2) = \int |z_1 - z'_1|^{-2+v_1} |z_2 - z'_2|^{-2+v_2} f_1(z_1, z_2) \overline{f_2(z'_1, z'_2)} dz_1 dz_2 dz'_1 dz'_2$$

пространства $\mathfrak{H}'_{v_1} \times \mathfrak{H}'_{v_2}$ всех измеримых функций $f(z_1, z_2)$, для которых

$$\int |z_1 - z'_1|^{-2+v_1} |z_2 - z'_2|^{-2+v_2} |f(z_1, z_2)| |f(z'_1, z'_2)| dz_1 dz'_1 dz_2 dz'_2 < \infty;$$

операторы T_g представления $\mathfrak{D}_{v_1} \times \mathfrak{D}_{v_2}$ на $f \in \mathfrak{H}'_{v_1} \times \mathfrak{H}'_{v_2}$ задаются формулой

$$T_g f(z_1, z_2) = |\beta z_1 + \delta|^{-v_1-2} |\beta z_2 + \delta|^{-v_2-2} f\left(\frac{\alpha z_1 + \gamma}{\beta z_1 + \delta}, \frac{\alpha z_2 + \gamma}{\beta z_2 + \delta}\right) \quad (1)$$

(при $g = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}$)

далее продолжают по непрерывности на все $\mathfrak{H}_{v_1} \times \mathfrak{H}_{v_2}$. Пространства $\mathfrak{H}_{v_1} \times \mathfrak{H}_{v_2}$ можно также описать следующим образом.

Пусть $K(Z)$ — совокупность всех бесконечно дифференцируемых финитных функций от z (т. е. от $x = \operatorname{Re} z$, $y = \operatorname{Im} z$). Очевидно, $K(Z)$ плотно в \mathfrak{H}'_{v_1} , а значит, и в \mathfrak{H}_{v_1} . Преобразование Фурье

$$\tilde{\varphi}(w) = \frac{1}{z\pi} \int \varphi(z) e^{i \operatorname{Re}(\bar{z}w)} dz$$

является изометрическим отображением $F: \varphi \rightarrow \tilde{\varphi}$ множества $K(Z) \subset \mathfrak{H}_{v_1}$ на плотное подмножество гильбертова пространства \mathfrak{H}_{v_1} всех измеримых функ-

ций $\tilde{\varphi}(w)$, для которых $\int |w|^{-\nu} |\tilde{\varphi}(w)|^2 dw < \infty$, со скалярным произведением

$$(\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2) = a(\nu) \int |w|^{-\nu} \tilde{\varphi}_1(w) \overline{\tilde{\varphi}_2(w)} dw,$$

где $a(\nu) = 2^\nu \pi \Gamma(\frac{\nu}{2}) [\Gamma(1 - \frac{\nu}{2})]^{-1}$ (см. (3), п.п. 2 и 3, § 12). Следовательно, F продолжается единственным образом до изометрического отображения, обозначим его снова F , всего пространства \mathfrak{H}_ν на $\tilde{\mathfrak{H}}_\nu$. Поэтому каждый элемент $f \in \mathfrak{H}_\nu$ можно реализовать как обобщенную функцию над $K(Z)$, полагая $(f; \varphi) = \int \tilde{f}(w) \tilde{\varphi}(w) dw$ для $\varphi \in K(Z)$, $\tilde{f} = Ff$, $\tilde{\varphi} = F\varphi$. Отсюда видно, что \mathfrak{H}_ν состоит из тех и только тех обобщенных функций над $K(Z)$, преобразования Фурье которых являются обычными функциями, принадлежащими $\tilde{\mathfrak{H}}_\nu$.

Аналогично строится изометрическое отображение F пространства $\mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ на пространство $\tilde{\mathfrak{H}}_{\nu_1} \times \tilde{\mathfrak{H}}_{\nu_2}$ всех измеримых функций $\tilde{\varphi}(w_1, w_2)$, для которых $\int |w_1|^{-\nu_1} |w_2|^{-\nu_2} |\tilde{\varphi}(w_1, w_2)|^2 dw_1 dw_2 < \infty$ со скалярным произведением

$$(\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2) = a(\nu_1) a(\nu_2) \int |w_1|^{-\nu_1} |w_2|^{-\nu_2} \tilde{\varphi}_1(w_1, w_2) \overline{\tilde{\varphi}_2(w_1, w_2)} dw_1 dw_2.$$

Отображение F есть продолжение по непрерывности преобразования Фурье функций $\varphi(z_1, z_2) \in K(Z \times Z)$, где $K(Z \times Z)$ — совокупность всех финитных бесконечно дифференцируемых функций от z_1, z_2 .

Пространство $\mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ состоит из тех и только тех обобщенных функций над $K(Z \times Z)$, преобразования Фурье которых являются обычными функциями, принадлежащими $\tilde{\mathfrak{H}}_{\nu_1} \times \tilde{\mathfrak{H}}_{\nu_2}$.

Теорема. Если $\nu_1 + \nu_2 \leq 2$, то $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$ унитарно эквивалентно $\mathfrak{E}_{m_1\sigma_1} \times \mathfrak{E}_{m_2\sigma_2}$ при четном $m_1 + m_2$ (в частности унитарно эквивалентно $\mathfrak{E}_{00} \times \mathfrak{E}_{00}$) и потому есть континуальная сумма представлений $\mathfrak{E}_{m\sigma}$ с четным m ; если же $\nu_1 + \nu_2 > 2$, то $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$ унитарно эквивалентно прямой сумме представлений $\mathfrak{D}_{\nu_1+\nu_2-2}$ и $\mathfrak{E}_{m_1\sigma_1} \times \mathfrak{E}_{m_2\sigma_2}$ при четном $m_1 + m_2$ и потому есть прямая сумма представления $\mathfrak{D}_{\nu_1+\nu_2-2}$ и континуальной суммы представлений $\mathfrak{E}_{m\sigma}$ с четным m .

Наметим доказательство этой теоремы. Рассмотрим сначала случай $\nu_1 = \nu_2$. Положим $\nu = \nu_1 = \nu_2$ и зададим оператор A из $\mathfrak{H}_\nu \times \mathfrak{H}_\nu$ в $L^2(Z \times Z)$ с областью определения $D = \{f: f \in \mathfrak{H}'_\nu \times \mathfrak{H}'_\nu, |z_1 - z_2|^\nu f \in L^2(Z \times Z)\}$, полагая для $f \in D$ $Af = f'$, где $f'(z_1, z_2) = |z_1 - z_2|^\nu f(z_1, z_2)$; D плотно в $\mathfrak{H}_\nu \times \mathfrak{H}_\nu$, ибо $D \supset K(Z \times Z)$. Легко проверить, что D инвариантно относительно операторов T_g представления $\mathfrak{D}_\nu \times \mathfrak{D}_\nu$ и что для $f \in D$

$$AT_g f = T'_g A f, \quad (2)$$

где $g \rightarrow T'_g$ — представление $\mathfrak{E}_{00} \times \mathfrak{E}_{00}$. Можно доказать, что:

1) A^* определен на плотном в $L^2(Z)$ множестве D^* (именно, D^* содержит совокупность K_0 всех функций $\varphi \in K(Z \times Z)$, носитель которых не содержит диагонали $z_1 = z_2$), и потому A допускает замыкание.

2) Ортогональное дополнение $R^{*\perp}$ области изменения R^* оператора A состоит из тех и только тех обобщенных функций $f \in \mathfrak{H}_\nu \times \mathfrak{H}_\nu$, которые обращаются в нуль на K_0 , следовательно, которые сосредоточены на диагонали $z_1 = z_2$ и потому имеют вид $f(z_1, z_2) = \sum_{kj} \varphi_{kj}(z_2) D_j^{(k)} \delta(z_1 - z_2)$

где $D_j^{(k)}$ обозначают производные k -го порядка по $x = \operatorname{Re} z$, $y = \operatorname{Im} z$ (см. (1), гл. II, §§ 4 и 5). Отсюда из условия $f \in \mathfrak{H}_\nu \times \mathfrak{H}_\nu$ (следовательно,

$\tilde{f} \in \tilde{\mathfrak{H}}_\nu \times \tilde{\mathfrak{H}}_\nu$ вытекает, что при $\nu \leq 1$ $R^{*\perp} = (0)$, и потому R^* плотно в $\mathfrak{H}_\nu \times \mathfrak{H}_\nu$, а при $\nu > 1$ $R^{*\perp}$ состоит из *

$$f(z_1, z_2) = \delta(z_1 - z_2) \phi(z_2), \quad \phi(z_2) \in \mathfrak{H}_{2\nu-2}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что при $\nu > 1$: а) $R^{*\perp}$ инвариантно относительно операторов представления $\mathfrak{D}_\nu \times \mathfrak{D}_\nu$; б) соответствие $f \rightarrow \phi$, устанавливаемое формулой (3), определяет изометрическое отображение $R^{*\perp}$ на $\mathfrak{H}_{2\nu-2}$, при котором сужение $\mathfrak{D}_\nu \times \mathfrak{D}_\nu$ на $R^{*\perp}$ переходит в $\mathfrak{D}_{2\nu-2}$. Из этих перечисленных свойств оператора A и обобщенной леммы Шура (см. (2), теорема 1, п. 2, § 21) заключаем о справедливости утверждения теоремы при $\nu_1 = \nu_2$.

Пусть теперь $\nu_1 \neq \nu_2$ и пусть для определенности $\nu_1 < \nu_2$; положим $\nu = \nu_2 - \nu_1$. Зададим оператор A из $\mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ в $L^2(Z) \times \mathfrak{H}_\nu$ с областью определения $D = \{f; f \in \mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}; |z_1 - z_2|^{\nu_1} f \in L^2(Z) \times \mathfrak{H}_\nu\}$, полагая для $f \in D$ $Af = f'$, где $f'(z_1, z_2) = |z_1 - z_2|^{\nu_1} f(z_1, z_2)$. Снова D инвариантно относительно операторов T_g и снова выполняется (2), где теперь $g \rightarrow T'_g$ — представление $\mathfrak{S}_{00} \times \mathfrak{D}_\nu$. Оператор A^* определен на плотном множестве D^* и для ортогонального дополнения $R^{*\perp}$ области изменения R^* оператора A имеем:

1') $R^{*\perp} = (0)$, и потому R^* плотно в $\mathfrak{H}_{\nu_1} \times \mathfrak{H}_{\nu_2}$ при $\nu_1 + \nu_2 \leq 2$;

2') $R^{*\perp}$ состоит из всех функций

$$f(z_1, z_2) = \delta(z_1 - z_2) \phi(z_2), \quad \phi(z_2) \in \mathfrak{H}_{\nu_1 + \nu_2 - 2} \quad (4)$$

при $\nu_1 + \nu_2 > 2$.

В случае 2'): а') $R^{*\perp}$ инвариантно относительно операторов представления $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$; б') соответствие $f \rightarrow \phi$, устанавливаемое формулой (4), есть изометрическое отображение $R^{*\perp}$ на $\mathfrak{H}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$, при котором сужение $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$ на $R^{*\perp}$ переходит в $\mathfrak{D}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$. Поэтому, применяя обобщенную лемму Шура, заключаем, что при $\nu_1 + \nu_2 \leq 2$ представление $\mathfrak{D}_{\nu_1} \times \mathfrak{D}_{\nu_2}$ унитарно эквивалентно представлению $\mathfrak{S}_{00} \times \mathfrak{D}_\nu$, а при $\nu_1 + \nu_2 > 2$ — прямой сумме представлений $\mathfrak{S}_{00} \times \mathfrak{D}_\nu$ и $\mathfrak{D}_{\nu_1 + \nu_2 - 2}$.

Но, с другой стороны, в силу основного результата в (5), представление $\mathfrak{S}_{00} \times \mathfrak{D}_\nu$ унитарно эквивалентно представлению $\mathfrak{S}_{00} \times \mathfrak{S}_{00}$. Отсюда следует утверждение теоремы при $\nu_1 \neq \nu_2$.

Замечание 1. Пусть $\nu_1 = \nu_2 = \nu$.

Обозначим через \mathcal{H}_ν гильбертово пространство всех измеримых функций $f(z_1, z_2)$, для которых $\int |z_1 - z_2|^{2\nu} |f(z_1, z_2)|^2 dz_1 dz_2 < \infty$ со скалярным произведением $(f_1, f_2)_1 = \int |z_1 - z_2|^{2\nu} f_1(z_1, z_2) \overline{f_2(z_1, z_2)} dz_1 dz_2$. Определим в \mathcal{H}_ν представление \mathfrak{S}_ν той же формулой (1); легко проверить, что \mathfrak{S}_ν — унитарное представление группы \mathfrak{G} .

Соответствие $f(z_1, z_2) \rightarrow |z_1 - z_2|^\nu f(z_1, z_2)$ — изометрическое отображение \mathcal{H}_ν на $L^2(Z)$, переводящее \mathfrak{S}_ν в $\mathfrak{S}_{00} \times \mathfrak{S}_{00}$; поэтому из доказанной теоремы заключаем, что при $\nu \leq 1$ представление $\mathfrak{D}_\nu \times \mathfrak{D}_\nu$ унитарно эквивалентно \mathfrak{S}_ν , а при $\nu > 1$ представление $\mathfrak{D}_\nu \times \mathfrak{D}_\nu$ унитарно эквивалентно прямой сумме представлений \mathfrak{S}_ν и $\mathfrak{D}_{2\nu-2}$.

Пусть теперь $\nu_1 \neq \nu_2$ и пусть для определенности $\nu_1 < \nu_2$. Обозначим через $\mathcal{H}'_{\nu_1 \nu_2}$ совокупность всех измеримых функций $f(z_1, z_2)$, для которых

$$\int |z_1 - z'_1|^{-2+\nu_2-\nu_1} |z_1 - z_2|^{\nu_1} |z_1 - z'_2|^{\nu_1} |f(z_1, z_2)| |f(z_1, z'_2)| dz_1 dz_2 dz'_2 < \infty$$

* (3) означает, что для $\varphi \in K(Z \times Z)$ $(f; \varphi(z_1, z_2)) = (\psi; \varphi(z, z))$.

со скалярным произведением

$$(f_1, f_2)_2 = \int |z_1 - z'_1|^{-2+\nu_2-\nu_1} |z_1 - z_2|^{\nu_1} |z_1 - z'_2|^{\nu_1} f_1(z_1, z_2) \overline{f_2(z_1, z'_2)} dz_1 dz_2 dz'_2,$$

а через $\mathcal{H}_{\nu_1\nu_2}$ — пополнение $\mathcal{H}'_{\nu_1\nu_2}$ по скалярному произведению $(f_1, f_2)_2$. Определим в $\mathcal{H}_{\nu_1\nu_2}$ представление $\mathbb{C}_{\nu_1\nu_2}$ той же формулой (1); легко проверить, что $\mathbb{C}_{\nu_1\nu_2}$ — унитарное представление группы \mathbb{G} . Соответствие $f(z_1, z_2) \rightarrow |z_1 - z_2|^{\nu_1} f(z_1, z_2)$ есть изометрическое отображение $\mathcal{H}_{\nu_1\nu_2}$ на $L^2(Z) \times \mathfrak{H}_{\nu_2-\nu_1}$, переводящее $\mathbb{C}_{\nu_1\nu_2}$ в $\mathbb{C}_{00} \times \mathbb{D}_{\nu_2-\nu_1}$; поэтому из доказанной теоремы заключаем, что при $\nu_1 + \nu_2 \leq 2$ представление $\mathbb{D}_{\nu_1} \times \mathbb{D}_{\nu_2}$ унитарно эквивалентно $\mathbb{C}_{\nu_1\nu_2}$, а при $\nu_1 + \nu_2 > 2$ представление $\mathbb{D}_{\nu_1} \times \mathbb{D}_{\nu_2}$ унитарно эквивалентно прямой сумме представлений $\mathbb{C}_{\nu_1\nu_2}$ и $\mathbb{D}_{\nu_1+\nu_2-2}$.

Замечание 2. Тот факт, что при $\nu_1 + \nu_2 > 2$ представление $\mathbb{D}_{\nu_1} \times \mathbb{D}_{\nu_2}$ должно содержать $\mathbb{D}_{\nu_1+\nu_2-2}$, заметил И. М. Гельфанд, исходя из следующего соображения.

Пусть представление $\mathbb{D}_{\nu_1} \times \mathbb{D}_{\nu_2}$ разлагается в прямую сумму представлений $\mathbb{E}_{m\sigma}$ и пусть $f_1 \in \mathfrak{H}_{\nu_1}$, $f_2 \in \mathfrak{H}_{\nu_2}$ — нормированные элементы, инвариантные относительно сужений \mathbb{D}_{ν_1} , \mathbb{D}_{ν_2} на унитарную подгруппу. Тогда $(T_\varepsilon(f_1 \times f_2), f_1 \times f_2)$ равно произведению сферических функций представлений \mathbb{D}_{ν_1} , \mathbb{D}_{ν_2} , т. е.

$$(T_\varepsilon(f_1 \times f_2), f_1 \times f_2) = \frac{4 \operatorname{sh} \nu_1 t \cdot \operatorname{sh} \nu_2 t}{\nu_1 \nu_2 \operatorname{sh}^2 2t} \quad \text{при } \varepsilon = \begin{pmatrix} e^{-t} & 0 \\ 0 & e^t \end{pmatrix}.$$

С другой стороны, применяя к $\mathbb{D}_{\nu_1} \times \mathbb{D}_{\nu_2}$ разложение на представления $\mathbb{E}_{m\sigma}$, получаем, что

$$\frac{4 \operatorname{sh} \nu_1 t \operatorname{sh} \nu_2 t}{\nu_1 \nu_2 \operatorname{sh}^2 2t} = (T_\varepsilon(f_1 \times f_2), f_1 \times f_2) = \int_0^\infty \frac{2}{\rho} \frac{\sin \rho t}{\operatorname{sh} 2t} d\mu(\rho),$$

где μ — некоторая неубывающая функция в $[0, \infty)$ и $\int_0^\infty d\mu(\rho) = 1$,

а $\frac{2}{\rho} \frac{\sin \rho t}{\operatorname{sh} 2t}$ — сферическая функция представления $\mathbb{E}_{0\rho}$. Отсюда

$$\frac{4 \operatorname{sh} \nu_1 t \operatorname{sh} \nu_2 t}{\nu_1 \nu_2 \operatorname{sh} 2t} = \int_0^\infty \frac{2}{\rho} \sin \rho t d\mu(\rho), \quad (5)$$

а это невозможно при $\nu_1 + \nu_2 > 2$, ибо тогда левая часть неограниченна при $t \rightarrow \infty$, а правая $\leq \frac{2}{\rho}$. Если, однако, вычесть из $\frac{4 \operatorname{sh} \nu_1 t \operatorname{sh} \nu_2 t}{\nu_1 \nu_2 \operatorname{sh}^2 2t}$ произведение на $2(\nu_1 + \nu_2 - 2)\nu_1^{-1}\nu_2^{-1}$ сферической функции $\frac{2}{\nu_1 + \nu_2 - 2} \frac{\operatorname{sh}(\nu_1 + \nu_2 - 2)t}{\operatorname{sh} 2t}$ представления $\mathbb{D}_{\nu_1+\nu_2-2}$, то произведение на $\operatorname{sh} 2t$ полученной разности будет уже ограниченным и для него представление в виде интеграла в правой части (5) уже возможно.

Московский физико-технический институт

Поступило
16 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Обобщенные функции, в. 2, М., 1958.
² М. А. Наймарк, Нормированные кольца, М., 1956. ³ М. А. Наймарк, Линейные представления группы Лоренца, М., 1958. ⁴ М. А. Наймарк, ДАН, 119, № 5, 782 (1958). ⁵ М. А. Наймарк, ДАН, 125, № 6 (1959). ⁶ М. А. Наймарк, Тр. Моск. матем. общ., 8, 121 (1959).

М. РОЗЕНБЛАТ-РОТ

НОРМИРОВАННАЯ ϵ -ЭНТРОПИЯ МНОЖЕСТВ И ПЕРЕДАЧА ИНФОРМАЦИИ НЕПРЕРЫВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЧЕРЕЗ НЕПРЕРЫВНЫЕ КАНАЛЫ СВЯЗИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 VIII 1959)

1. Аппроксимация полей вероятности и переходных вероятностных функций. Пусть (\mathfrak{M}, S, μ) — некоторое пространство с мерой; $\rho_0(x, y)$ — метрика в \mathfrak{M} ; $D_0(\mathfrak{M})$ — совокупность вероятностных полей с элементарными событиями $x \in \mathfrak{M}$; $A, B \in D_0(\mathfrak{M})$, AB — их объединение; $\sigma_0^2(AB) = M_{AB} \rho_0^2(x, y)^{(1-3)}$.

Для последующего важно заметить, что в ⁽⁵⁾ фактически доказывается, что любое метрическое сепарабельное пространство \mathfrak{M} может быть вложено в центрируемое пространство \mathfrak{M}' (см. ⁽¹²⁾). Система θ_ϵ множеств $\mathcal{A}_i \in S$ образует ϵ -покрытие пространства \mathfrak{M} , если: а) $\mathfrak{M} = \bigcup_i \mathcal{A}_i$; б) $\mathcal{A}_i \cap \mathcal{A}_j = \emptyset$ ($i \neq j$); в) $\sup_i d(\mathcal{A}_i) \leq 2\epsilon$ ($d(\mathcal{A}_i)$ — диаметр \mathcal{A}_i).

Пусть θ_ϵ^0 — некоторое θ_ϵ , в котором все \mathcal{A}_i имеют наибольшую возможную одинаковую меру ω и $N_\epsilon(\mathfrak{M})$ — минимальное число элементов в θ_ϵ , т. е. число элементов в θ_ϵ^0 . В ^(4, 5) рассматривалась величина * $\mathcal{H}_\epsilon'(\mathfrak{M}) = \log N_\epsilon(\mathfrak{M})$ для вполне ограниченных \mathfrak{M} ; очевидно, что $\omega = \mu(\mathfrak{M}) / N_\epsilon(\mathfrak{M})$, причем ω остается конечной и в случае не вполне ограниченных \mathfrak{M} .

Определение 1. Величину $\mathcal{H}_\epsilon(\mathfrak{M}) = \log \frac{N_\epsilon(\mathfrak{M})}{\mu(\mathfrak{M})} = \mathcal{H}_\epsilon'(\mathfrak{M}) - \log \mu(\mathfrak{M})$ назовем нормированной (минимальной) ϵ -энтропией пространства \mathfrak{M} . Пусть (\mathfrak{M}, S) , (\mathfrak{B}, Σ) — измеримые пространства; $x \in \mathfrak{M}$, $y \in \mathfrak{B}$, $\mathcal{A} \in S$, $\mathcal{B} \in \Sigma$; $\mathcal{P}_i(x, \mathcal{B}) \in R_0(\mathfrak{M}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ — совокупность переходных вероятностных функций с областью определения $(\mathfrak{M}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ ($i = 1, 2$); $\alpha(\mathcal{P}_i)$ — коэффициент эргодичности переходной вероятностной функции $\mathcal{P}_i(x, \mathcal{B})$ ⁽⁶⁻⁸⁾; $\beta(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2) = \sup | \mathcal{P}_1(x, \mathcal{B}) - \mathcal{P}_2(x, \mathcal{B}) |$, где верхняя грань берется по всем $x \in \mathfrak{M}$, $\mathcal{B} \in \Sigma$.

Лемма 1. $|\alpha(\mathcal{P}_1) - \alpha(\mathcal{P}_2)| \leq 2\beta(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2)$.

Лемма 2. $R_0(\mathfrak{M}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ является полным метрическим пространством с метрикой $\beta(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2)$. При β -сходимости коэффициент эргодичности непрерывен, т. е. из $\lim_{n \rightarrow \infty} \beta(\mathcal{P}, \mathcal{P}_n) = 0$ следует $\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha(\mathcal{P}_n) = \alpha(\mathcal{P})$.

Пусть $M_{\mathfrak{M}}$ — пространство всех счетно-аддитивных конечных функций, заданных на σ -алгебре измеримого множества (\mathfrak{M}, S) ; пусть в нем $\|\mu\|$ равняется половине полной вариации обобщенной меры μ ; $L_{\mathfrak{M}}$ — подпространство всех $\lambda \in M_{\mathfrak{M}}$, для которых $\lambda(\mathfrak{M}) = 0$. Пусть \mathcal{P}_i — оператор, соответствующий переходной вероятностной функции $\mathcal{P}_i(x, \mathcal{B})$, так что

* В ^(4, 5) обозначается через $\mathcal{H}_\epsilon(\mathfrak{M})$.

$\mathcal{P}_i \mu = \mu_i$ при $\mu \in M_{\mathfrak{A}}$, $\mu_i' \in M_{\mathfrak{B}}$, $\mu_i'(\mathcal{B}) = \int_{\mathfrak{A}} \mathcal{P}_i(x, \mathcal{B}) \mu(dx)$, $\mathcal{B} \in \Sigma$ ($i = 1, 2$) и

$\mathcal{A}'(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)$ — норма оператора $\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2$, переводящего $M_{\mathfrak{A}}$ в $L_{\mathfrak{B}}$. Пусть $G_{\mathfrak{A}}$ — подпространство вероятностных мер в $M_{\mathfrak{A}}$.

Лемма 3. $\mathcal{N}(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2) = 2\beta(\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2)$.

Лемма 4. $\beta(\mu_1', \mu_2') \leq \beta(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2)$ при $\mu \in G_{\mathfrak{A}}$, $\mu_i' = \mathcal{P}_i \mu \in G_{\mathfrak{B}}$ ($i = 1, 2$).

Лемма 5*. $\beta(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2) = 1 - \inf_{x \in \mathfrak{A}} \tilde{\alpha}[\mathcal{P}_1(x, \cdot), \mathcal{P}_2(x, \cdot)]$.

Пусть (\mathfrak{A}, S) — сепарабельное пространство с метрикой $\rho_0(x, x_1)$ и $\mathcal{P}(x, \mathcal{B}) \in R_0(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$. Если $\mathcal{A}_i \in \theta_{\varepsilon}^0$ и x_i — центр \mathcal{A}_i , пусть $\mathcal{P}_{\varepsilon}(x, \mathcal{B}) = \mathcal{P}(x_i, \mathcal{B})$ при $x \in \mathcal{A}_i$ ($i = 1, 2, \dots$). В дальнейшем все плотности вероятности считаются равномерно непрерывными.

Теорема 1. Пусть $\delta > 0$ — сколь угодно малое число. Если даны вероятностное поле $A \in D_0(\mathfrak{A})$ и равномерно непрерывная переходная вероятностная функция $\mathcal{P}(x, \mathcal{B}) \in R_0(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$, то существует число $\varepsilon = \varepsilon(\delta)$ такое, что возможно определить дискретные поля $A_{\varepsilon} \in D_0(\mathfrak{A})$, $(A_{\varepsilon}|y) \in D_0(\mathfrak{A})$ ($y \in \mathfrak{B}$) и дискретную переходную вероятностную функцию $\mathcal{P}_{\varepsilon}(x, \mathcal{B}) \in R_0(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ так, что если $P_B = \mathcal{P} \cdot P_A$, $P_{B_{\varepsilon}} = \mathcal{P}_{\varepsilon} \cdot P_{A_{\varepsilon}}$, то

$$\sigma_0(AA_{\varepsilon}) < \varepsilon, \sigma_0[(A|y)(A_{\varepsilon}|y)] < \varepsilon \quad (y \in \mathfrak{B}), H(A_{\varepsilon}) = h(A) + \mathcal{H}_{\varepsilon}(\mathfrak{A}) + o(1),$$

$$I(A, A_{\varepsilon}) = H(A_{\varepsilon}) + o(1), \beta(B, B_{\varepsilon}) \leq \beta(\mathcal{P}, \mathcal{P}_{\varepsilon}) < \delta,$$

$$I(A_{\varepsilon}, B_{\varepsilon}) = I(A, B) + o(1).$$

2. Аппроксимация стохастических процессов и каналов. Пусть $\alpha = [t, t+n-1]$; J — совокупность всех целых чисел $\rho_{\tau}(x_{\tau}, y_{\tau})$ и μ_{τ} — метрика и мера в \mathfrak{A}_{τ} ($\tau \in J$), $x^{\alpha} \in \mathfrak{A}^{\alpha} = \times_{\tau \in \alpha} \mathfrak{A}_{\tau}$, $\rho_{\alpha}(x^{\alpha}, y^{\alpha}) = \max_{\tau \in \alpha} \rho_{\tau}(x_{\tau}, y_{\tau})$, $\mu^{\alpha} = \times_{\tau \in \alpha} \mu_{\tau}$, $x \in \mathfrak{A} = \times_{\tau \in J} \mathfrak{A}_{\tau}$, $\rho(x, y) = \sup_{\tau \in J} \rho_{\tau}(x_{\tau}, y_{\tau})$.

Пусть $D_0(\mathfrak{A}^{\alpha})$ — совокупность полей A^{α} с множеством состояний \mathfrak{A}^{α} и $D(\mathfrak{A})$ — совокупность процессов A с множествами состояний \mathfrak{A}_{τ} ($\tau \in J$),

$$\sigma_{\alpha}^2(A^{\alpha}B^{\alpha}) = M_{A^{\alpha}B^{\alpha}}\rho_{\alpha}^2(x^{\alpha}, y^{\alpha}), \sigma^2(AB) = M_{AB}\rho^2(x, y).$$

Определение 2. Нормированной ε -энтропией последовательности пространств \mathfrak{A}_{τ} ($\tau \in J$) в момент t называется величина $\mathcal{H}_{t,\varepsilon}(\mathfrak{A}) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \cdot \mathcal{H}_{\varepsilon}(\mathfrak{A}^{\alpha})$ (если этот предел существует). Если

$\mathcal{H}_{t,\varepsilon}(\mathfrak{A})$ существует для всех $t \in J$, конечен и не зависит от t , последовательность \mathfrak{A}_{τ} регулярна.

Очевидно, что $\mathcal{H}_{\varepsilon}(\mathfrak{A}^{\alpha}) = \sum_{\tau \in \alpha} \mathcal{H}_{\varepsilon}(\mathfrak{A}_{\tau})$; пусть $I_t(A, B) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \cdot I(A^{\alpha}, B^{\alpha})$.

Пусть стохастический непредвосхищающий канал K с конечной памятью m задается с помощью пространств с мерами $(\mathfrak{A}_{\tau}, S_{\tau}, \mu_{\tau})$ ($\mathfrak{B}_{\tau}, \Sigma_{\tau}, \nu_{\tau}$) ($\tau \in J$) и переходных вероятностных функций $\mathcal{P}^{\alpha}(x^{\alpha'}, B^{\alpha}) \in R_0(\mathfrak{A}^{\alpha'}, S^{\alpha'}, \mathfrak{B}^{\alpha}, \Sigma^{\alpha})$, $\alpha = [t, t+n-1]$, $\alpha' = [t-m, t+n-1]$, $x^{\alpha'} \in \mathfrak{A}^{\alpha'}$, $B^{\alpha} \in \Sigma^{\alpha}$. Пусть $(\mathfrak{A}, S) = \times_{\tau \in J} (\mathfrak{A}_{\tau}, S_{\tau})$, $(\mathfrak{B}, \Sigma) = \times_{\tau \in J} (\mathfrak{B}_{\tau}, \Sigma_{\tau})$. Канал можно считать заданным с помощью переходной вероятностной функции $\mathcal{P}(x, \mathcal{B}) \in R_0(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$, $x \in \mathfrak{A}$, $\mathcal{B} \in \Sigma$, причем для $\bar{\alpha} = J - \alpha$ $\mathcal{P}(x, \mathcal{B}^{\alpha} \times \bar{\mathcal{B}}^{\alpha}) = \mathcal{P}(x^{\alpha'}, \bar{\mathcal{B}}^{\alpha})$ для всех $\bar{\mathcal{B}}^{\alpha} \in \Sigma^{\alpha}$. Пусть $K(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ — совокупность всех каналов K с теми же пространствами с мерами.

Лемма 6. $\beta(\mathcal{P}_1^{\alpha}, \mathcal{P}_2^{\alpha}) \leq \beta(\mathcal{P}_1^{\alpha_1}, \mathcal{P}_2^{\alpha_1})$ при $\alpha \subset \alpha_1$.

* Определение $\tilde{\alpha}(\mu_1, \mu_2)$ см. в (8).

Лемма 7. $R(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ является полным метрическим пространством с метрикой $\gamma(K_1, K_2) = \sup_{\alpha \subset J} \beta(\mathcal{P}_1^\alpha, \mathcal{P}_2^\alpha)$.

Для любого $u \subset J$ пусть \mathcal{A}_i^u — множества некоторого ε -покрытия θ_{ε}^0 пространства \mathfrak{A}^u и x_i^u — соответствующие центры; тогда для данного стохастического канала $K \in R(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ определяется канал $K_\varepsilon \in R(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ с помощью переходной вероятностной функции $\mathcal{P}_\varepsilon^\alpha(x^{\alpha'}, \mathcal{B}^\alpha) = \mathcal{P}^\alpha(x_i^{\alpha'} \mathcal{B}^\alpha)$ при $x^{\alpha'} \in \mathcal{A}_i^{\alpha'}$ ($i = 1, 2, \dots$).

Теорема 2. Пусть: 1) $\delta > 0$ — сколь угодно малое число; 2) стохастический источник $A \in D(\mathfrak{A})$ обладает конечной дифференциальной энтропией $h_t(A)$ и свойством $\mathcal{E}_t(A)$; 3) стохастический канал $K \in R(\mathfrak{A}, S, \mathfrak{B}, \Sigma)$ характеризуется равномерно непрерывными переходными вероятностными функциями $\mathcal{P}^\alpha(x^{\alpha'}, \mathcal{B}^\alpha)$ (равномерно и по $\alpha \subset J, \mathcal{B}^\alpha \in \Sigma^\alpha$), так что $h_t(A|B)$ существует и конечна и имеет место свойство $\mathcal{E}_t(A|B)$.

Тогда возможно выбрать $\varepsilon = \varepsilon(\delta)$ так, чтобы: 1) существовал дискретный стохастический источник $A_\varepsilon \in D(\mathfrak{A})$ с не зависящими от процесса A состояниями, так что $\sigma(AA_\varepsilon) < \varepsilon$, обладающий конечной энтропией $H_t(A_\varepsilon) = h_t(A) + \mathcal{H}_{t,\varepsilon}(\mathfrak{A}) + o(1)$ и свойством $\mathcal{E}_t(A_\varepsilon)$, причем $I_t(A, A_\varepsilon) = H_t(A_\varepsilon) + o(1)$; 2) существовал дискретный стохастический канал K_ε с не зависящими от K входными состояниями, так что $\gamma(K, K_\varepsilon) < \delta$, обладающий конечной энтропией $H_t(A_\varepsilon|B_\varepsilon) = h_t(A|B) + \mathcal{H}_{t,\varepsilon}(\mathfrak{A}) + o(1)$ и свойством $\mathcal{E}_t(A_\varepsilon|B_\varepsilon)$, когда питается источником A_ε , причем $I_t(A, B) = I_t(A_\varepsilon, B_\varepsilon) + o(1)$; 3) в условиях регулярности последовательности \mathfrak{A}_τ ($\tau \in I$), если A, K регулярны, то $A_\varepsilon, K_\varepsilon$ также регулярны; если A, K стационарны, $A_\varepsilon, K_\varepsilon$ также стационарны; 4) $C = C_\varepsilon + o(1)$, где C, C_ε — регулярные пропускные способности каналов K, K_ε *.

В дальнейшем будем предполагать, что последовательность \mathfrak{A}_τ регулярна.

3. Основные теоремы Шеннона.

Теорема 3. Пусть даны: 1) $\delta > 0, \lambda > 0$ — сколь угодно малые числа; 2) регулярный канал K с непрерывными множествами состояний у входа, с равномерно непрерывными вероятностными переходными функциями, с конечной памятью и с конечной регулярной пропускной способностью C ; 3) регулярный источник $\overset{0}{A}$ с непрерывными множествами состояний и с конечной дифференциальной энтропией $h(\overset{0}{A}) < C$. Тогда, если взять $\varepsilon = \varepsilon(\delta)$, $\overset{0}{A}_\varepsilon, K_\varepsilon$ как в теореме 2, имеет место $\sigma(\overset{0}{A}\overset{0}{A}_\varepsilon) < \varepsilon, \gamma(K, K_\varepsilon) < \delta$; если $H(\overset{0}{A}_\varepsilon) = h(\overset{0}{A}) + \mathcal{H}_\varepsilon(\mathfrak{A}) < C + o(1)$, то первая основная теорема Шеннона относительно возможности передачи продукции источника $\overset{0}{A}_\varepsilon$ через канал K_ε с вероятностью ошибки меньше λ верна ⁽¹¹⁾.

В случае, когда \mathfrak{A}_τ — вполне ограниченные пространства, источник $\overset{0}{A}_\varepsilon$ имеет конечные множества элементов, пусть n_τ — их число ($\tau \in J$). Пусть

$$\overline{\mathcal{H}}_\varepsilon'(\mathfrak{A}) = \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} \log n_{t+k}.$$

Теорема 4. В условиях теоремы 3, если множества состояния источника $\overset{0}{A}$ вполне ограничены и $\overline{\mathcal{H}}_\varepsilon'(\mathfrak{A}) < \infty$, верна вторая основная теорема Шеннона относительно возможности выбора кода так, чтобы ско-

* Употребляются определения и обозначения из ^(10, 11).

рость передачи продукции источника A_ε^0 через K_ε была сколь угодно близка к $H(A_\varepsilon^0) = h(A^0) + \mathcal{H}_\varepsilon(\mathfrak{A}) + o(1)$ ⁽¹¹⁾.

Автор выражает глубокую благодарность акад. А. Н. Колмогорову за постановку вопроса и ценную консультацию.

Университет им. Пархона
Факультет математики и физики

Поступило
27 VII 1959

Математический институт
Румынской Академии наук
Бухарест, Румыния

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Колмогоров, Теория передачи информации, Сессия АН СССР по научным проблемам автоматизации производства, 15—20 X 1956 г., Пленарные заседания, Изд. АН СССР, 1957, стр. 66. ² И. М. Гельфанд, А. Н. Колмогоров, А. М. Яглом, Тр. 3-го всесоюзн. матем. съезда, 3, М., 1956, стр. 300. ³ А. Н. Колмогоров, Inst. Radio Eng., Trans. on Inf. Theory, v. IT-2, № 4, 102 (1956). ⁴ А. Н. Колмогоров, ДАН, 108, № 3, 385 (1956). ⁵ А. Н. Колмогоров, В. М. Тихомиров, Усп. матем. наук, 14, в. 2 (86), 3 (1959). ⁶ Е. Б. Дынкин, Укр. матем. журн., 6, № 1, 21 (1954). ⁷ Р. Л. Добрушин, ДАН, 102, № 1, 5 (1955). ⁸ Р. Л. Добрушин, Теория вероятн. и ее применен., 1, в. 1, 72 (1956); 2, в. 4, 365 (1956). ⁹ М. Розенблат-Рот, Тр. 3-го всесоюзн. матем. съезда, 2, М., 1956, стр. 132. ¹⁰ М. Розенблат-Рот, ДАН, 112, № 1, 16 (1957). ¹¹ М. Розенблат-Рот, ДАН, 112, № 2, 202 (1957). ¹² А. Г. Витушкин, ДАН, 117, № 5, 745 (1957).

О. В. САРМАНОВ и В. К. ЗАХАРОВ

МАКСИМАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ МНОЖЕСТВЕННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 8 X 1959)

В настоящей работе понятие максимального коэффициента корреляции между двумя случайными величинами, рассмотренное в работах ^(1,2), распространяется на множественную корреляцию между n случайными величинами, имеющими плотность.

1. Пусть случайные величины x_1, x_2, \dots, x_n принимают значения из области $\Omega: \{a_i \leq x_i \leq b_i; i = 1, 2, \dots, n\}$. В частности, Ω может совпадать со всем пространством R_n .

Рассмотрим подпространство R_m пространства R_n , $m \leq n$. Пусть R_m разбито на два непересекающихся подпространства R_k и R_{m-k} , соответственно измерений k и $m-k$. Обозначим через Ω_1 пересечение Ω с R_k и через Ω_2 — пересечение Ω с R_{m-k} , а через Q, Q_1 и Q_2 — произвольные векторы соответственно пространств R_m, R_k и R_{m-k} .

Пусть $p(Q)$ — плотность распределения в области $\Omega_1 + \Omega_2$, тогда плотности распределения в Ω_1 и Ω_2 определяются соответственно интегралами

$$p_1(Q_1) = \int_{\Omega_2} p(Q) dQ_2, \quad p_2(Q_2) = \int_{\Omega_1} p(Q) dQ_1. \quad (1)$$

Всегда предполагается выполненным ограничение

$$\int_{\Omega_1 + \Omega_2} \frac{p^2(Q)}{p_1(Q_1) p_2(Q_2)} dQ < \infty. \quad (2)$$

Определение 1. Максимальным коэффициентом корреляции $\bar{r}(Q_1, Q_2)$ между случайными векторами Q_1 и Q_2 будем называть наибольшее по абсолютной величине значение интеграла

$$I(\varphi, \psi) = \int_{\Omega_1 + \Omega_2} p(Q) \varphi(Q_1) \psi(Q_2) dQ \quad (3)$$

в классе функций φ, ψ , удовлетворяющих условиям

$$\int_{\Omega_1} p_1(Q_1) \varphi(Q_1) dQ_1 = \int_{\Omega_2} p_2(Q_2) \psi(Q_2) dQ_2 = 0, \quad (4)$$

$$\int_{\Omega_1} p_1(Q_1) \varphi^2(Q_1) dQ_1 = \int_{\Omega_2} p_2(Q_2) \psi^2(Q_2) dQ_2 = 1. \quad (5)$$

Замечание. Из экстремального смысла собственных чисел ядра $\frac{p(Q)}{\sqrt{p_1(Q_1) p_2(Q_2)}}$ следует, что максимальный коэффициент корреляции между Q_1 и Q_2 равен первому собственному числу $\frac{1}{\lambda_1}$ этого ядра ^(1,2).

2. Основная теорема. Для полной независимости случайных величин x_1, x_2, \dots, x_n необходимо и достаточно обращение в нуль всевозможных максимальных коэффициентов корреляции, каждый из которых вычисляется для пары векторов, взятых из непересекающихся подпространств пространства R_n (сумма измерений этих векторов меняется от 2 до n).

Доказательство. Необходимость очевидна, так как в случае независимости случайных величин любые два вектора Q_1 и Q_2 будут независимы, $p(Q) = p_1(Q_1)p_2(Q_2)$ и интеграл (3) тождественно равен нулю, так как допустимые функции удовлетворяют условию (4).

С другой стороны, легко показать, что из обращения $\bar{r}(Q_1, Q_2)$ в нуль следует независимость Q_1 и Q_2 . В самом деле, билинейное разложение ядра

$$\frac{p(Q)}{V_{p_1(Q_1)p_2(Q_2)}} \sim V_{p_1(Q_1)p_2(Q_2)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varphi_i(Q_1) V_{p_1(Q_1)} \psi_i(Q_2) V_{p_2(Q_2)}}{\lambda_i} \quad (6)$$

сходится к нему в среднем в силу условия (2).

Обращение $\bar{r}(Q_1, Q_2)$ в нуль, эквивалентное обращению в нуль $\frac{1}{\lambda_1}$ и, следовательно, всех прочих собственных чисел $\frac{1}{\lambda_i}$, $i = 2, 3, \dots$, приводит к равенству

$$\int_{\Omega_1 \times \Omega_2} \left[\frac{p(Q)}{V_{p_1(Q_1)p_2(Q_2)}} - V_{p_1(Q_1)p_2(Q_2)} \right]^2 dQ = 0, \quad (7)$$

откуда и следует независимость Q_1 и Q_2 .

Если же независимы любые два вектора с разными компонентами из R_n , то независимы все n случайных величин в совокупности, что и требовалось доказать.

Замечание 1. Понятно, что число условий, обеспечивающих независимость, можно сильно сократить; например, достаточно обеспечить независимость $n-1$ пар векторов:

$$x_1 \text{ и } x_2; (x_1, x_2) \text{ и } x_3; \dots; (x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \text{ и } x_n,$$

т. е. достаточно рассматривать лишь $n-1$ коэффициентов

$$\bar{r}_{(1,2,\dots,i-1);i} = \bar{r}\{(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}), x_i\}, \quad i = 2, 3, \dots, n. \quad (8)$$

Замечание 2. Если плотность симметрична относительно x_1, x_2, \dots, x_n (до сих пор симметрия нигде не предполагалась), то число условий, обеспечивающих независимость, можно еще сократить; так, при $n = 2^k$ вместо $n-1$ коэффициентов (8) достаточно рассматривать лишь k коэффициентов

$$\bar{r}\{(x_1, x_2, \dots, x_i), (x_{i+1}, x_{i+2}, \dots, x_{2i})\}, \quad i = 1, 2, 2^2, \dots, 2^{k-1}. \quad (9)$$

Из обращения в нуль всех коэффициентов (9) следует полная независимость $n = 2^k$ случайных величин в симметричном случае.

3. Зависимость между n случайными величинами можно охарактеризовать и одним числом

$$\bar{r}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\sum_{i=2}^n \bar{r}_{(1,2,\dots,i-1);i}^2}{\sum_{i=2}^n |\bar{r}_{(1,2,\dots,i-1);i}|}, \quad (10)$$

которое мы будем называть максимальным сводным коэффициентом корреляции между n случайными величинами.

Из основной теоремы и формулы (10) вытекает

Следствие. Для полной независимости n случайных величин необходимо и достаточно обращения в нуль сводного максимального коэффициента корреляции (10).

4. В случае нормальной корреляции собственными функциями $\varphi_i(Q_1)$, $\varphi_i(Q_2)$ в разложении (6) будут многомерные полиномы Эрмита, а первые собственные функции будут многочленами первой степени, поэтому максимум модуля функционала (3) достигается в этом случае на линейных функциях $\varphi_1(Q_1)$ и $\psi_1(Q_2)$. На последнее обстоятельство наше внимание обратил А. Н. Колмогоров.

5. Рассмотрим для примера нормальную корреляцию между тремя величинами x, y, z со средними 0 и дисперсиями 1; известно, что в этом случае плотность совместного распределения вполне определяется заданными трех обычных коэффициентов корреляции r_{12}, r_{13}, r_{23} .

Из разложения (6) в этом случае находим, что

$$\bar{r}_{(1,2),3} = \sqrt{\frac{r_{13}^2 + r_{23}^2 - 2r_{12}r_{13}r_{23}}{1 - r_{12}^2}} = r_{(1,2),3}, \quad (11)$$

т. е. совпадает с обычным сводным коэффициентом корреляции между z и парой (x, y) ; выражение последнего коэффициента приведено, например, на стр. 392 книги ⁽³⁾ (формула 114).

Кроме того, в этом случае

$$\varphi_1(x, y) = \frac{\alpha x + \beta y}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta r_{12}}}, \quad \psi_1(z) = z, \quad (12)$$

где

$$\alpha = \frac{r_{13} - r_{12}r_{23}}{1 - r_{12}^2}, \quad \beta = \frac{r_{23} - r_{12}r_{13}}{1 - r_{12}^2}, \quad (13)$$

причем $\bar{r}_{12} = r_{12}$, а

$$\bar{r}(x, y, z) = \frac{r_{12}^2 + r_{(1,2),3}^2}{|r_{12}| + |r_{(1,2),3}|}. \quad (14)$$

В симметричном случае, когда $r_{12} = r_{13} = r_{23} = r$, формула (14) принимает вид

$$\bar{r}(x, y, z) = |r| \frac{3 + |r|}{1 + |r| + \sqrt{2(1 + |r|)}}; \quad (15)$$

то, что для нормальных величин необходимыми и достаточными условиями независимости являются условия $r_{12} = r_{13} = r_{23} = 0$, следует из формул (11) и (14).

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
6 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. В. Сарманов, ДАН, 120, № 4 (1958). ² О. В. Сарманов, ДАН 21, № 1 (1958). ³ С. Н. Бернштейн, Теория вероятностей, 4-е изд., 1946.

П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

О ПРИМЕНЕНИИ ДРОБНЫХ СТЕПЕНЕЙ САМОСОПРЯЖЕННЫХ
ОПЕРАТОРОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ
НЕЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ
В ГИЛЬБЕРТОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 18 IX 1959)

В настоящей заметке изучается нелинейная задача

$$v' + A(t, v) = 0 \quad (0 < t \leq T); \quad v(0) = v_0 \quad (1)$$

в гильбертовом пространстве H .

Некоторым функциям $y = y(t)$ со значениями в H ставится в соответствие решение $U(t, 0; y)v_0$ линейной задачи

$$z' + A(t, y)z = 0 \quad (0 < t \leq T); \quad z(0) = v_0,$$

и вопрос о существовании решения задачи (1) сводится к вопросу о существовании неподвижной точки у оператора $Uy = U(t, 0; y)v_0$.

Проведение этой схемы потребовало детального анализа линейной задачи. Этому посвящен п. 1 настоящей заметки; здесь указываются условия существования решения однородной линейной задачи, существенно усиливающие полученный в (7) результат. В п. 2 рассматривается задача (1) с абстрактным оператором. Общие результаты применяются в п. 3 к исследованию параболических уравнений с эллиптическим оператором второго порядка и с нелинейными граничными условиями. Отметим, что важную роль в наших рассуждениях играет метод дробных степеней операторов (см. (1-7)).

1. Пусть $\rho, \varepsilon_1 \in (0, 1), \varepsilon_2 \in (0, \rho], \varepsilon = \min\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\}$. Пусть l — такое целое число, что $\rho_1 = 1 - l\rho \in (0, \rho]$. Если $\rho < 1/2$, то пусть $\nu = \max\{\varepsilon_1 - 1 + \rho, \varepsilon_2 - 1 + \rho + \delta\}$, где δ — некоторое число из $(l\rho - \rho - \varepsilon_2, 1 - \rho)$. Если же $\rho \geq 1/2$, то пусть $\nu = \varepsilon_1 - 1 + \rho$. Наконец, пусть $0 \leq t \leq t + \Delta t \leq T$.

Обозначим через $A(t)$ ($0 \leq t \leq T$) положительно-определенный самосопряженный оператор, степень ρ которого имеет не зависящую от t область определения. Если $\rho \geq 1/2$, то пусть *

$$\|A^\rho(t + \Delta t)A^{-\rho}(t) - A^{-\rho_1}(t + \Delta t)A^{\rho_1}(t)\| \leq K_1 \Delta t^{\varepsilon_1}.$$

Если же $\rho < 1/2$, то пусть

$$\|A^\rho(t + \Delta t)A^{-\rho}(t) - I\| \leq K_1 \min\{\Delta t^{\varepsilon_1}, \Delta t^{\varepsilon_2 + \delta t - \delta}\}.$$

Теорема 1. Существует оператор $U(t, \tau)$, сильно непрерывный по совокупности t и τ при $0 \leq \tau \leq t \leq T$, удовлетворяющий начальному условию $U(\tau, \tau) = I$ и при $t > \tau$ уравнению $U'_t + A(t)U = 0$ в следующем смысле:

* Здесь и ниже черта сверху означает замыкание оператора в H .

Если $\nu > 0$, то при любом $\alpha \in [0, \nu]$ оператор $A^\alpha(0)U(t, \tau)$ непрерывно дифференцируем и $[A^\alpha(0)U(t, \tau)]'_t = -A^\alpha(0)A(t)U(t, \tau)$. Если же $\nu \leq 0$, то при любом $\beta \in (-\nu, \rho]$ оператор $A^{-\beta}(0)U(t, \tau)$ непрерывно дифференцируем и $[A^{-\beta}(0)U(t, \tau)]'_t = -A^{-\beta}(0)A^\beta(t)A^{1-\beta}(t)U(t, \tau)$.

По переменному τ оператор $U(t, \tau)$ удовлетворяет в таком же смысле сопряженному уравнению $U'_\tau - UA(\tau) = 0$.

При любых $0 \leq \alpha \leq \beta \leq \rho$ справедливы неравенства:

$$\max \{ \|A^\gamma(t)U(t, \tau)A^{-\alpha}(\tau)\|, \|A^{-\alpha}(t)U(t, \tau)A^\gamma(\tau)\| \} \leq K(\alpha, \gamma) |t - \tau|^{\alpha-\gamma};$$

$$\gamma \in [\alpha, \rho + \varepsilon_1), \text{ если } \rho \geq 1/2; \gamma \in [\alpha, \rho + \delta + \varepsilon), \text{ если } \rho < 1/2;$$

$$\|A^\alpha(s)[U(t + \Delta t, \tau) - U(t, \tau)]A^{-\beta}(s)\| \leq K(\alpha, \beta, \gamma) \Delta^{\gamma-\alpha} |t - \tau|^{\beta-\gamma};$$

$$\gamma \in [\beta, \min\{\rho + \varepsilon_1, 1 + \alpha\}), \text{ если } \rho \geq 1/2;$$

$$\gamma \in [\beta, \min\{\rho + \varepsilon + \delta, 1 + \alpha\}), \text{ если } \rho < 1/2.$$

2. Пусть оператор $A_0 = A(0, v_0)$ положительно определен, самосопряжен и имеет вполне непрерывный обратный. Пусть $v_0 \in D(A_0^\beta)$ при некотором $\beta \in (0, \rho]$. Пусть при некотором $\alpha \in [0, \beta]$ и любых $v \in H$ и $t \in [0, T]$ оператор $A(t, A_0^{-\alpha}v)$ положительно определен, самосопряжен и область определения оператора $A^\rho(t, A_0^{-\alpha}v)$ не зависит от t и v . Мы предположим сначала, что $\rho \geq 1/2$. Пусть при любых $v, w \in H$, $\|v\|, \|w\| \leq R$

$$A^\rho(t + \Delta t, A_0^{-\alpha}v)A^{-\rho}(t, A_0^{-\alpha}w) - A^{-\rho_1}(t + \Delta t, A_0^{-\alpha}v)A^{\rho_1}(t, A_0^{-\alpha}w) \leq \leq K_2(R)(\Delta t^\mu + \|v - w\|^\nu), \quad (2)$$

где μ и ν — некоторые положительные числа ≤ 1 .

Рассмотрим в пространстве C непрерывных на $[0, t_0]$ ($0 < t_0 \leq T$) функций со значениями в H множество $Q(K, \eta)$ ($0 < \eta < \beta - \alpha$) таких функций $v(t)$, что $v(0) = A_0^\alpha v_0$ и $\|v(t + \Delta t) - v(t)\| \leq K\Delta t^\eta$. Множество $Q(K, \eta)$ замкнуто и выпукло. В силу (2) и теоремы 1 по оператору $A(t, A_0^{-\alpha}v)$ можно построить оператор $U(t, 0; A_0^{-\alpha}v)v_0$. Из теоремы 1 и полной непрерывности A_0^{-1} вытекает, что при достаточно малом t_0 оператор $A_0^\alpha U(t, 0; A_0^{-\alpha}v)v_0$ переводит $Q(K, \eta)$ в свою компактную часть. Наконец, этот оператор непрерывен в C , так как для любых $v, w \in Q(K, \eta)$

$$A_0^\alpha [U(t, 0; A_0^{-\alpha}v) - U(t, 0; A_0^{-\alpha}w)]v_0 \|_C \leq \bar{K}(\alpha, \beta) \|A_0^\beta v_0\| t_0^{\beta-\alpha} \|v - w\|_C^\nu.$$

Из принципа неподвижной точки Шаудера следует тогда существование в $Q(K, \eta)$ решения уравнения $w = A_0^\alpha U(t, 0; A_0^{-\alpha}w)v_0$. Отсюда вытекает, например:

Теорема 2. Пусть $\mu > 1 - \rho$ и $\nu > \frac{1-\rho}{1-\alpha}$. Тогда существует непрерывное на $[0, t_0]$ и непрерывно дифференцируемое при $t > 0$ решение задачи (1). Если $\nu = 1$, то это решение может быть найдено методом последовательных приближений.

Если же $\theta = \min\left\{\mu, \frac{(\rho - \alpha)\nu}{1 - \nu}\right\} \leq 1 - \rho$, то из теоремы 1 вытекает существование функции $v(t)$, удовлетворяющей при любом $\beta \in (\theta, \rho]$ уравнению $[A_0^{-\beta}v]' = -A_0^{-\beta}A^\beta(t, v)A^{1-\beta}(t, v)v$ и начальному условию $v(0) = v_0$.

Случай $\rho < 1/2$ рассматривается аналогично. Например, если $A_\rho(t + \Delta t, A_0^{-\alpha}v)A^{-\rho}(t, A_0^{-\alpha}w) - I \leq K_3(R)\{\Delta t^\mu + \|v - w\|^\nu\}$, то справедлива теорема 2.

Теорема 1 позволяет, наконец, доказать существование решения более общего, чем (1), уравнения $v' + A(t, v)v = f(t, v, Bv)$, если B — оператор, подчиненный оператору A_0^α ($0 \leq \alpha < \rho$).

3. Пусть G — область m -мерного пространства с границей Γ . Рассмотрим задачу *

$$\begin{aligned} v'_t - [a_{ik}(t, x, v) v'_{x_k}]_{x_i} + a(t, x, v)v &= 0 \quad (x \in G, 0 < t \leq T), \\ v(0, x) &= v_0(x), \quad a_{ik}(t, x, v) v'_{x_k} \cos(\mathbf{n}, x_i) + a(t, x, v)v = 0 \quad (x \in \Gamma). \end{aligned} \quad (3)$$

Предположим, что: функции $a_{ik}(0, x, v_0)$ ограничены; $a(0, x, v_0) \in L_p(G)$ при некотором $p > 1$, если $m = 2$, а если $m > 2$, то $a(0, x, v_0) \in L_{m/2}(G)$; $\sigma(0, x, v_0) \in L_p(\Gamma)$ при некотором $p > 1$, если $m = 2$, и $\sigma(0, x, v_0) \in L_{m-1}(\Gamma)$, если $m > 2$; $a_{ik}(0, x, v_0) \gamma_i \gamma_k \geq a^2 \gamma_i \gamma_i$, $a(0, x, v_0) \geq a^2$, $a > 0$, $\sigma(0, x, v_0) \geq 0$. Тогда в $W_2^1(G)$ определена симметричная билинейная форма

$$[v, w] = \int_G a_{ik}(0, x, v_0) v'_{x_k} w'_{x_i} dx + \int_G a(0, x, v_0) vw dx + \int_\Gamma \sigma(0, x, v_0) vw ds.$$

Рассмотрим в $L_2(G)$ оператор $v \rightarrow \Delta v$, определенный на функциях $v \in W_2^2(G)$ и удовлетворяющих на границе условию $\partial v / \partial \mathbf{n} = 0$. Пусть $C = [I - \Delta]^{1/2}$. Тогда $D(C) = W_2^1(G)$ и $\|Cv\|^2 = \|v\|^2 + \|\text{grad } v\|^2$ **. Выражение $[C^{-1}v, C^{-1}w]$ есть линейный функционал по w и поэтому равно $(B_0 v, w)$. Оператор $A_0 = CB_0 C$ положительно определен и самосопряжен, $D(A_0^{1/2}) = W_2^1(G)$ и для любых $v \in D(A_0)$ и $w \in W_2^1(G)$ $(A_0 v, w) = [v, w]$. Если $a_{ik}(0, x, v_0) v'_{x_k} \in W_2^1(G)$, то отсюда $A_0 v = -[a_{ik}(0, x, v_0) v'_{x_k}]_{x_i} + a(0, x, v_0)v$ в G и $a_{ik}(0, x, v_0) v'_{x_k} \cos(\mathbf{n}, x_i) + \sigma(0, x, v_0)v = 0$ на Γ .

Далее, $\|A_0^{1/2} v\|^2 \geq a^2 (\|\text{grad } v\|^2 + \|v\|^2)$. Это означает, что A_0^{-1} вполне непрерывен в $L_2(G)$ и что оператор $A_0^{1/2}$ сильно обратим, а последнее позволяет определить, в какие пространства из $L_2(G)$ действуют операторы $[A_0^{-\alpha}]$ ($0 \leq \alpha \leq 1/2$) (8). Предположим, что при некотором $\alpha < 1/2$ и любой функции $y \in L_2(G)$ функция $z = A_0^{-\alpha} y$ обладает при всех t такими же свойствами, как и v_0 при $t = 0$. Множество таких функций z содержит все пространство $W_2^1(G)$. Мы предположим, что $v_0 \in W_2^1(G)$. Для функций z определен оператор $A(t, z)$, обладающий теми же свойствами, что и A_0 . Так же как в (7) показывается, что для любых $v, w \in L_2(G)$ при некотором $\alpha \in [0, 1/2]$

$$\begin{aligned} \|A^{1/2}(t + \Delta t, A_0^{-\alpha} v) A^{-1/2}(t, A_0^{-\alpha} w) - A^{-1/2}(t + \Delta t, A_0^{-\alpha} v) A^{1/2}(t, A_0^{-\alpha} w)\| &\leq \\ &\leq K_4 \{ \max_{i, j, k} |\alpha_{ik}(t + \Delta t, x, A_0^{-\alpha} v) - \alpha_{ik}(t, x, A_0^{-\alpha} w)| + \\ &+ \|a(t + \Delta t, x, A_0^{-\alpha} v) - a(t, x, A_0^{-\alpha} w)\|_{L_{m/2}(G)} + \\ &+ \|\sigma(t + \Delta t, x, A_0^{-\alpha} v) - \sigma(t, x, A_0^{-\alpha} w)\|_{L_{m-1}(\Gamma)} \}. \end{aligned} \quad (4)$$

* Здесь и в дальнейшем подразумевается суммирование от 1 до m по парным индексам.

** В качестве C можно взять любой такой самосопряженный оператор, что $D(C) = W_2^1(G)$ и в $W_2^1(G)$ нормы $\|v\| + \|\text{grad } v\|$ и $\|Cv\|$ эквивалентны.

Это позволяет сформулировать достаточные условия существования решения задачи (1). Решение $v(t, x)$ этой задачи мы назовем обобщенным решением задачи (3). Для любой функции $z \in W_2^1(G)$ функция $\int_G v(t, x) z(x) dx$ непрерывно дифференцируема по t и

$$\frac{d}{dt} \int_G v z dx + \int_G a_{ik}(t, x, v) v'_{x_k} z'_{x_i} dx + \int_G a(t, x, v) v z dx + \int_{\Gamma} \sigma(t, x, v) v z ds = 0.$$

Для простоты ограничимся формулировкой теоремы существования решения задачи

$$\frac{\partial v}{\partial t} - \Delta v = 0 \quad (x \in G, 0 < t \leq T); \quad (5)$$

$$\frac{\partial v}{\partial n} + \sigma(v) v = 0 \quad (x \in \Gamma, t \in (0, T]), \quad v(0, x) = v_0(x).$$

Теорема 3. Пусть $\sigma(v)$ абсолютно непрерывна. Пусть $|\sigma'(v)| \leq K_5 |v|^r$ почти при всех $v \in [-b_0, b_0]$ и $r < \frac{4-m}{m-2}$. Наконец, пусть $\sigma'(v) \in L_p[-b_0, b_0]$, $1 < p \leq \infty$.

Тогда существует обобщенное решение задачи (5). Если $m = 2, 3$ и $p = \infty$, то это решение может быть найдено методом последовательных приближений.

Доказательство. Пусть $\beta = 1 - 1/p$, если $m = 2, 3$, и пусть $\alpha < \min \left\{ \frac{2}{m-2}, 1 - \frac{1}{p} \right\}$, если $m > 3$. Тогда существует такое $\alpha = \alpha(\beta) \in [0, 1/2]$, что

$$\|\sigma(A_0^{-\alpha} v) - \sigma(A_0^{-\alpha} w)\|_{L_{m-1}(\Gamma)} \leq K(\beta) \|v - w\|_{L_2(G)}^\beta.$$

Остается применить (4) и теорему 2.

Для случая одного пространственного переменного более сильные результаты (существование классического решения на всем сегменте $[0, T]$) получены в (9).

Отметим, что изложенный в этом пункте подход применим и к первой краевой задаче для нелинейного параболического уравнения.

Автор выражает благодарность М. А. Красносельскому за постановку задачи.

Воронежский сельскохозяйственный институт

Поступило
17 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1955. ² М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Докл. 3-го Матем. съезда, 3, 1958. ³ М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 112, 96 (1957). ⁴ С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 118, № 2 (1958). ⁵ П. Е. Соболевский, ДАН, 115, № 2 (1957). ⁶ П. Е. Соболевский, ДАН, 122, № 6 (1958). ⁷ П. Е. Соболевский, ДАН, 123, № 6 (1958). ⁸ В. П. Глушко, С. Г. Крейн, ДАН, 122, № 6 (1958). ⁹ Чжоу Юй-Линь, ДАН, 117, № 2 (1957).

О. С. РЫЖОВ и Г. М. ШЕФТЕР

ПРИБЛИЖЕННОЕ ПОСТРОЕНИЕ ОДНОГО КЛАССА НЕСТАЦИОНАРНЫХ ОКОЛОЗВУКОВЫХ ТЕЧЕНИЙ

(Представлено академиком С. А. Христиановичем 14 IV 1959)

Приближенные уравнения, описывающие стационарные околозвуковые движения газа, были получены и исследовались многими авторами (¹⁻⁶). В работе (⁷) выведено уравнение, которому удовлетворяет потенциал скорости нестационарных трансзвуковых течений, когда изменение параметров потока происходит во времени достаточно быстро. В настоящей работе получено точное частное решение этого уравнения, которое описывает потенциальные течения без скачков уплотнения, содержащие изменяющиеся со временем местные сверхзвуковые зоны. Форма сопла не задается при этом заранее, а должна быть выбрана в соответствии с построенным решением; вообще говоря, она меняется во времени.

Пространственные потенциальные течения идеального газа удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - a^2 \Delta \Phi + 2 \operatorname{grad} \Phi \operatorname{grad} \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2} \operatorname{grad} \Phi \operatorname{grad} (\operatorname{grad} \Phi)^2 = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2} (\operatorname{grad} \Phi)^2 + \frac{a^2}{\kappa - 1} = \text{const}, \quad (2)$$

где t — время; Δ — оператор Лапласа; Φ — потенциал скорости; a — местная скорость звука; κ — отношение удельных теплоемкостей.

Рассмотрим движение газа в окрестности критического сечения сопла Лавалья, которое обладает двумя плоскостями симметрии. Будем считать, что скорости частиц в потоке по величине незначительно отличаются от скорости звука, а углы между направлением скорости и осью сопла малы. Совмещая ось x цилиндрической системы координат x, r, ϑ с осью сопла и используя обычные предположения теории трансзвуковых течений, из уравнений (1) и (2) имеем (⁷)

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \vartheta^2} - 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial \tau} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0. \quad (3)$$

В полученном уравнении

$$\frac{a_*}{\kappa + 1} \varphi(x, r, \vartheta, \tau) = \Phi(x, r, \vartheta, \tau) - a_* x \quad (\varphi \ll a_* x) \quad (4)$$

и использовано обозначение $\tau = a_* t$. Постоянная a_* в (4) равна критической скорости звука, которую оказывается возможным ввести, так как первым членом в левой части уравнения (2) в рассматриваемом приближении можно пренебречь.

Дифференцируя соотношение (3) по x и вводя новую функцию

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = u, \quad (5)$$

получим уравнение

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 u^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta^2} - 2 \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial \tau} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} = 0. \quad (6)$$

В работах ⁽⁸⁻¹⁰⁾ получены решения уравнения (6), которые представляют стационарные смешанные течения, содержащие местные сверхзвуковые зоны в непосредственной близости от стенок в окрестности критического сечения сопла. Используя результаты работы ⁽¹⁰⁾, легко видеть, что решение, которое описывает аналогичные нестационарные движения газа, можно искать в виде

$$u = -2c^{-1} \frac{d\lambda}{d\tau} + 4d^2 c^{-2} (1 + k^2 + 2k \cos 2\vartheta) r^2 + 4dc^{-2} g(\xi, \tau); \quad (7)$$

$$\xi = \lambda(\tau) + cx + d(1 + k \cos 2\vartheta) r^2.$$

Подставляя выражения (7) в уравнение (6), легко показать, что функция $\lambda(\tau)$ и постоянные c , d и k могут быть выбраны произвольно, а функция $g(\xi, \tau)$ должна удовлетворять дифференциальному уравнению в частных производных

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(g \frac{\partial g}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{2} d^{-1} c \frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial \tau} = \frac{\partial g}{\partial \xi} + a^2 \quad (a^2 = 1 + k^2). \quad (8)$$

Всюду в дальнейшем будем считать для простоты, что $c > 0$ и $d > 0$.

Заметим теперь, что составляющие скорости потока по координатам v_x , v_r и v_ϑ даются формулами

$$v_x = \frac{a_*}{x+1} \frac{\partial \varphi}{\partial x}; \quad v_r = \frac{a_*}{x+1} \frac{\partial \varphi}{\partial r}; \quad v_\vartheta = \frac{a_*}{x+1} \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что $v_x = a_* u / (x+1)$. Найдем остальные две компоненты скорости v_r и v_ϑ . Для этого воспользуемся уравнениями, которые выражают условие безвихренности течения:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial v_x}{\partial \vartheta} = \frac{\partial v_\vartheta}{\partial x}; \quad \frac{\partial v_x}{\partial r} = \frac{\partial v_r}{\partial x}; \quad \frac{\partial (rv_\vartheta)}{\partial r} = \frac{\partial v_r}{\partial \vartheta}. \quad (10)$$

Из первых двух уравнений этой системы, принимая во внимание формулы (7), имеем

$$\frac{x+1}{a_*} v_\vartheta = -16d^2 c^{-2} k x r \sin 2\vartheta - 8d^2 c^{-2} k g(\xi, \tau) r \sin 2\vartheta + \frac{1}{r} \chi_1(r, \vartheta, \tau);$$

$$\frac{x+1}{a_*} v_r = 8d^2 c^{-2} (1 + k^2 + 2k \cos 2\vartheta) x r +$$

$$+ 8d^2 c^{-2} (1 + k \cos 2\vartheta) g(\xi, \tau) r + \chi_2(r, \vartheta, \tau). \quad (11)$$

Используя последнее из соотношений (10), получим уравнение, которое связывает подлежащие определению функции $\chi_1(r, \vartheta, \tau)$ и $\chi_2(r, \vartheta, \tau)$:

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial r} = \frac{\partial \chi_2}{\partial \vartheta}. \quad (12)$$

Второе уравнение, которому удовлетворяют эти функции, найдем, подставляя выражения (11) в уравнение движения (3):

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial \chi_1}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r} \chi_2 =$$

$$= 16d^2 c^{-3} \left[d(1 + k^2)(1 + k \cos 2\vartheta) r^2 + (1 + k^2)\lambda - \frac{1}{4} d^{-2} c^2 \frac{d^2 \lambda}{d\tau^2} \right]. \quad (13)$$

Частное решение системы уравнений (12) и (13) определяется формулами

$$\begin{aligned} \chi_1 &= r^4 \left[l \sin 4\vartheta - \frac{8}{3} d^3 c^{-3} k (1 + k^2) \sin 2\vartheta \right]; \\ \chi_2 &= 8d^2 c^{-3} \left[(1 + k^2) \lambda - \frac{1}{4} d^{-2} c^2 \frac{d^2 \lambda}{d\tau^2} \right] r + \\ &+ 4r^3 \left[-\frac{1}{4} l \cos 4\vartheta + \frac{4}{3} d^3 c^{-3} k (1 + k^2) \cos 2\vartheta + d^3 c^{-3} (1 + k^2) \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Остальные решения этой системы можно, воспользовавшись принципом суперпозиции, выразить через гармонические функции. Для описания течений в соплах, поперечные сечения которых имеют две оси симметрии, можно использовать решение (14), так как при этом функции v_x и v_r будут четными по ϑ , а функция v_ϑ нечетной.

Полученные решения, описывающие изменяющиеся во времени движения газа, переходят в решение стационарной задачи ⁽¹⁰⁾ при $\lambda = 0$ и $g = g(\xi)$.

Перейдем теперь к более подробному исследованию функции $g(\xi, \tau)$. С этой целью, вводя новую независимую переменную $\eta = 2dc^{-1}\tau$, интегрируем уравнение (8) по ξ :

$$g \frac{\partial g}{\partial \xi} + \frac{\partial g}{\partial \eta} = g + a^2 \xi. \quad (15)$$

Напишем систему обыкновенных дифференциальных уравнений, соответствующих квазилинейному уравнению в частных производных (15):

$$\frac{d\xi}{g} = \frac{dg}{g + a^2 \xi} = d\eta. \quad (16)$$

Первое уравнение этой системы легко интегрируется ⁽¹⁰⁾:

$$\left(g + \frac{a^2 \xi}{q_1} \right)^{q_2} \left(g + \frac{a^2 \xi}{q_2} \right)^{-q_1} = e_1. \quad (17)$$

Здесь e_1 — произвольная постоянная, а величины q_1 и q_2 выражаются равенствами

$$q_1 = 1/2 (1 - \sqrt{1 + 4a^2}); \quad q_2 = 1/2 (1 + \sqrt{1 + 4a^2}). \quad (18)$$

Используя полученное решение, можно найти еще один независимый первый интеграл системы (16). Запишем его в виде

$$\eta - \int g^{-1} d\xi = e_2, \quad (19)$$

где e_2 — произвольная постоянная, а функция g выражена через ξ при помощи формулы (17). Решение уравнения в частных производных (15) можно теперь записать в виде

$$\left(g + \frac{a^2 \xi}{q_1} \right)^{q_2} \left(g + \frac{a^2 \xi}{q_2} \right)^{-q_1} = e \left(\eta - \int g^{-1} d\xi \right). \quad (20)$$

Функция e в соотношении (20) произвольна. При $e = \text{const}$ решение (20) переходит в решение, описывающее соответствующие стационарные течения, которые были подробно исследованы в работе ⁽¹⁰⁾.

Потенциальные течения с местными сверхзвуковыми зонами, вообще говоря, невозможны без скачков уплотнения ⁽¹¹⁻¹³⁾. Если даже для некоторого сопла такое течение оказывается возможным, то при малом изменении его формы появляется скачок уплотнения. Поэтому выражение (20) описывает развитие местных сверхзвуковых зон, возникающих по мере увеличения разности давлений на входе и выходе сопла, стенки которого

изменяются со временем. Они должны быть выбраны в соответствии с построенным решением. Однако в работах (^{8,9}) показано, что в стационарном случае при переходе от одного режима, описываемого формулами (7), (11), (14), к другому стенки сопла меняются незначительно.

В соответствии с решением (20) размеры сверхзвуковой зоны, которая образуется первоначально вблизи стенок канала в окрестности критического сечения, постепенно увеличиваются. Когда разность давлений на входе и в выхлопной части сопла становится достаточно большой, местная сверхзвуковая зона замыкается на оси канала. В решении (20) функция e стремится при этом к нулю.

Можно получить и более общие решения, чем указанные в настоящей работе. Для этого величины c , d и k в формуле (7) надо считать зависящими от времени; все исследование при этом усложняется не очень сильно. Как было указано выше, для приближенного представления различных стационарных режимов в заданном сопле можно воспользоваться решением (7), причем входящие в него постоянные остаются неизменными.

Поскольку теоретические результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (⁹), можно ожидать, что и для приближенного описания нестационарных процессов в соплах Лавала можно применить построенное выше решение, оставляя в нем величины c , d и k постоянными.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
25 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. И. Франкль, Изв. АН СССР, сер. матем., 9, № 5, 387 (1945). ² С. В. Далькович, Прикл. матем. и мех., 10, в. 4, 503 (1946). ³ Th. von Karman, Z. Math. and Phys., 26, № 3, 182 (1947). ⁴ M. J. Lighthill, Proc. Roy. Soc. London, A, 191, № 1026, 323 (1947). ⁵ Л. В. Овсянников, Вестн. ЛГУ, № 6, 47 (1952). ⁶ K. G. Guderley, Theorie schallnäher Strömungen, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1957. ⁷ C. C. Lin, E. Reissner, H. S. Tsien, J. Math. and Phys., 27, № 3, 220 (1948). ⁸ S. Tomotika, K. Tamada, Quart. Appl. Math., 7, № 2, 381 (1950). ⁹ S. Tomotika, Z. Hasimoto, J. Math. and Phys., 29, № 2, 105 (1950). ¹⁰ О. С. Рыжов, Прикл. матем. и мех., 23, в. 4 (1959). ¹¹ А. А. Никольский, Г. И. Танов, Прикл. матем. и мех., 10, в. 4, 481 (1946). ¹² Ф. И. Франкль, Прикл. матем. и мех., 11, в. 1, 199 (1947). ¹³ G. Guderley, On the Presence of Shocks in Mixed Subsonic—Supersonic Flow Patterns, Adv. in Appl. Mech., 3, N. Y., 1953.

В. Н. ЖИГУЛЕВ

О ЯВЛЕНИИ ЭЖЕКЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 16 IX 1959)

Рассматривается теория электрического разряда в среде с конечной проводимостью. Показано, что осесимметрический разряд принципиально сопровождается движением среды, оказывая на нее эжектирующее действие. Выводятся законы подобия для осесимметричного разряда и даются автомодельные решения для его уравнений.

§ 1. Уравнения магнитной гидромеханики для случая плоского разряда в несжимаемой среде имеют вид

$$(\mathbf{v}\nabla)H = \nu_m \Delta H; \quad \operatorname{div} \mathbf{v} = 0; \quad (\mathbf{v}\nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p_m, \quad (1)$$

где H — напряженность магнитного поля (в данном случае имеется лишь составляющая вдоль оси z , если плоскость x, y — плоскость, в которой лежит вектор плотности тока \mathbf{j}); ν_m — магнитная вязкость; ρ — плотность среды; p — давление; \mathbf{v} — вектор скорости; $p_m = p + H^2/8\pi$.

Если до разряда движения среды не было, то и в процессе стационарного разряда движения во многих случаях не будет, и напряженность H , как и в обычном электродинамическом случае, удовлетворяет уравнению $\Delta H = 0$, а величина давления находится из соотношения $p + H^2/8\pi = \text{const}$.

§ 2. Уравнения магнитной гидромеханики для случая стационарного осесимметрического разряда в несжимаемой среде имеют вид

$$u \frac{\partial H}{\partial x} + v \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{Hv}{y} = \nu_m \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{H}{y^2} \right); \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0;$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_m}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right); \quad (2)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_m}{\partial y} - \frac{H^2}{4\pi \rho y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{v}{y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right);$$

x — ось симметрии, ν — коэффициент вязкости; в данном случае отлична от нуля только составляющая вектора напряженности магнитного поля, перпендикулярная меридиональной плоскости x, y .

Покажем, что осесимметрический разряд в покоящейся среде невозможен. Действительно, предполагая противное и дифференцируя третье уравнение системы (2) по y , а четвертое по x и вычитая результаты, получим, что $\partial H / \partial x = 0$, т. е. напряженность магнитного поля удовлетворяет в этом случае уравнению

$$\frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{H}{y^2} = 0. \quad (3)$$

Единственная отличная от нуля в рассматриваемом случае составляющая вектора плотности тока

$$j_x = \frac{c_1}{4\pi} \left(\frac{\partial H}{\partial y} + \frac{H}{y} \right). \quad (4)$$

Дифференцируя уравнение (4) по y , получим

$$\frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{H}{y^2} = \frac{4\pi}{c} \frac{dj_x}{dy}. \quad (5)$$

Сравнивая уравнения (5) и (3), приходим к выводу, что для ограниченно-го разряда (т. е. разряда с меняющейся вдоль y плотностью тока) они несовместны.

Таким образом, разбираемый осесимметрический разряд всегда сопровождается движением среды. В свете этого становится ясным несостоятельность положений магнитной гидростатики для исследуемого осесимметрического разряда: решения, получаемые там, не могут быть реализованы даже в средах с любой сколь угодно большой, но конечной проводимостью σ .

§ 3. В дальнейшем будем рассматривать случай, когда безразмерная комбинация $R = I/\nu_m c \sqrt{V\rho}$ велика, т. е. $R \gg 1$ (c — скорость света; I — полный ток в разряде).

Величина R является отношением характерной величины инерционных членов к характерной величине диссипативных членов в первом уравнении системы (2). В случае, если величина R велика, имеет место явление типа пограничного слоя: разряд концентрируется в окрестности оси x ; напряженность магнитного поля имеет порядок $I/c\delta$ (δ — толщина разрядного столба); скорость u имеет порядок $I/c\sqrt{V\rho}\delta$, т. е. является большой величиной; на основании первого уравнения системы (2) толщина разрядного столба δ имеет порядок L/R .

На основании уравнения неразрывности порядок скорости v будет $v/c\sqrt{V\rho}L$, т. е. $v \ll u$. Оценивая члены, входящие в систему уравнений (2), получим, что для рассматриваемого явления уравнения (2) с относительной точностью до величин порядка $(\delta/L)^2$ принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{y} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial H}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial H}{\partial y} \right) + \frac{H}{y^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \nu_m \left(\frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial H}{\partial y} - \frac{H}{y^2} \right); \\ \frac{1}{y} \left[\frac{1}{y} \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{y} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \right] &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_m}{\partial x} + v \left(\frac{1}{y} \frac{\partial^3 \psi}{\partial y^3} - \frac{1}{y^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{1}{y^3} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right); \\ \frac{\partial p_m}{\partial y} &= -\frac{H^2}{4\pi y} \quad \left(u = \frac{1}{y} \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = -\frac{1}{y} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right); \\ \frac{1}{y} \rho c_p \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial y} \right) &= k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \nu \rho \frac{1}{y^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{1}{y} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \frac{\nu_m}{4\pi} \frac{1}{y^2} \left(\frac{\partial y H}{\partial y} \right)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; T — абсолютная температура; k — коэффициент теплопроводности).

Последнее уравнение является уравнением теплового баланса.

Рассмотрим случай разряда, показанный на рис. 3. Интегрируя третье уравнение системы (6) по y от y до ∞ , имеем

$$p_m = p_{m\infty} + \int_y^\infty \frac{H^2}{4\pi y} dy.$$

Дифференцируя последнее соотношение по x и замечая, что для рассматриваемого вида разряда $\partial |H|/\partial x < 0$, на основании второго уравнения системы (6) получаем ($v = 0$)

$$du/dt > 0,$$

т. е. всюду $u > 0$, если $u|_{x=0} = 0$. Таким образом, раскрывающийся осесимметрический разряд оказывает на среду эжектирующее воздействие.

Приведенное доказательство останется, очевидно, в силе и для сжимаемой среды с переменной проводимостью.

§ 4. Произведем в уравнениях системы (6) преобразование подобия вида $\varphi_1 = \mu_\varphi \varphi_2$, где μ_φ — безразмерная постоянная величина (под величиной φ разумею все переменные и постоянные, входящие в уравнения (6)). Потребуем, чтобы уравнения для величин φ_2 были те же, что и для величин φ_1 ; тогда получим следующую систему уравнений, которым удовлетворяют величины μ_φ :

$$\begin{aligned}\mu_\psi &= \mu_{v_m} \mu_x; & \mu_\psi &= \mu_v \mu_x; & \mu_\psi &= \frac{\mu_k}{\mu_\rho \mu_{c_p}} \mu_x; \\ \mu_{p_m} &= \mu_H^2 = \frac{\mu_\rho}{\mu_y} \mu_\psi^2; & \mu_T &= \frac{1}{\mu_\rho \mu_{c_p}} \mu_H^2.\end{aligned}\quad (7)$$

Величины μ_u и μ_v определяются по формулам:

$$\mu_u = \frac{\mu_\psi}{\mu_y^2}; \quad \mu_x = \frac{\mu_\psi}{\mu_x \mu_y}.\quad (8)$$

В дальнейшем будем считать, что p_m в разряде много больше давления на бесконечно больших расстояниях от него (т. е. $p_\infty = 0$) и среда на бесконечности покоится.



Рис. 1



Рис. 2

Рассмотрим два разряда в двух различных средах, где величины $\omega = \nu/\nu_m$ и магнитное число Прандтля $\text{Pr}_m = \frac{\rho c_p \nu_m}{k}$ одинаковы; тогда второе и третье уравнения системы (7) эквивалентны первому. Пусть, далее, рассматриваются разряды между двумя точечными электродами A и B (см. рис. 1), расположенными на оси x, и пусть отношение расстояний между электродами соответственно в разряде 1 и в разряде 2 будет равно a. Единственное неоднородное граничное условие будет: на участке $0 < x < x_B \quad \lim_{y \rightarrow \infty} yH = 2I/c$, где I — полный ток в разряде.

Положив $\mu_x = \mu_y = a$, получим

$$\mu_{p_m} = \mu_H^2 = \frac{\mu_\rho \mu_{v_m}}{a^2}; \quad \mu_u = \mu_v = \frac{\mu_{v_m}}{a}; \quad \mu_T = \frac{\mu_{v_m}}{\mu_{c_p} a^2}.\quad (9)$$

Для того чтобы два рассматриваемые разряда были подобны в соответствии с правилом (9), необходимо, чтобы величины токов относились как

$$\mu_I = \sqrt{\mu_\rho \mu_{v_m}}.\quad (10)$$

Рассмотрим далее два разряда в средах с одинаковыми ω и Pr_m между точечным электродом A и бесконечно тонким кольцом малого радиуса B (см. рис. 2) с одинаковыми расстояниями от точки A до кольца ($\mu_x = 1$) и разными радиусами колец, относящихся как b ($\mu_y = b$). Закон подобия для этого вида разряда будет следующий

$$\begin{aligned}\mu_u &= \frac{\mu_{v_m}}{b^2}; & \mu_v &= \frac{\mu_{v_m}}{b}; & \mu_H^2 &= \mu_{p_m} = \frac{\mu_\rho \mu_{v_m}^2}{b^4}; \\ \mu_I &= \frac{\sqrt{\mu_\rho \mu_{v_m}}}{b}; & \mu_T &= \frac{\mu_{v_m}^2}{\mu_{c_p} b^4}\end{aligned}\quad (11)$$

§ 5. Система уравнений (6) для осесимметрического разряда допускает следующий класс автомодельных решений

$$H = \frac{IR^{1+\gamma}}{c} y^\gamma h(\zeta); \quad \psi = \nu_m x f(\zeta); \quad p_m = \frac{I^2 R^2}{c^2} x^\delta g(\zeta); \quad (12)$$

$$T = \frac{I^4}{c^4 \rho \nu_m k} x^q t(\zeta); \quad \zeta = Ryx^\alpha,$$

где функции $h(\zeta)$, $f(\zeta)$, $g(\zeta)$, $t(\zeta)$ удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} & [\gamma f h + \alpha \gamma \zeta f' h + \zeta f h' + (\gamma^2 - 1) h + (2\gamma + 1) \zeta h' + \zeta^2 h'' - h(f + \alpha \zeta f')] = 0; \\ & (1 + \alpha) f'^2 - f f'' + \frac{f f'}{\zeta} + \alpha f'^2 = -(\delta g + \alpha \zeta g') \zeta^2 + \omega \left(\zeta f''' - f'' + \frac{f'}{\zeta} \right); \quad (13) \\ & g' = -\frac{\zeta^{2\gamma-1}}{4\pi} h^2; \end{aligned}$$

$$\text{Pr}_m (q f' t - f t') = \zeta t'' + t' + \frac{\zeta}{4\pi} [(\gamma + 1) h + \zeta h']^2 + \omega \left(\frac{f''}{\zeta} - \frac{f'}{\zeta^2} \right)^2.$$

Постоянные величины γ , α , δ , q связаны соотношениями

$$\begin{aligned} \delta &= 2 + 4\alpha; \quad \gamma = -\frac{1}{\alpha} - 2; \\ q &= -2\gamma\alpha. \end{aligned} \quad (14)$$

§ 6. Предположим, что расстояние между электродами A и B велико (рис. 1) и изучим поведение разряда в окрестности электрода A . Искомое решение будет автомодельным со следующими значениями постоянных:

$$\alpha = \gamma = -1; \quad \delta = q = -2; \quad \zeta = \frac{Ry}{x}. \quad (15)$$

Значение постоянной γ выбрано таким, чтобы было выполнено граничное условие $\lim_{y \rightarrow \infty} yH = 2I/c$.

Итак, чтобы решить поставленную задачу, необходимо исследовать систему уравнений:

$$\begin{aligned} & -fh + \zeta(fh)' + \zeta^2 h'' - \zeta h' - h(f - \zeta f') = 0; \\ & -ff'' + \frac{f f'}{\zeta} - f'^2 = (2g + \zeta g') \zeta^2 + \omega \left(\zeta f''' - f'' + \frac{f'}{\zeta} \right); \end{aligned} \quad (16)$$

$$4\pi \zeta^3 g' = -h^2; \quad \text{Pr}_m (2f' t + f t') + \zeta t'' + t' + \frac{\zeta^3}{4\pi} h'^2 + \omega \left(\frac{f''}{\zeta} - \frac{f'}{\zeta^2} \right)^2 = 0.$$

В заключение отметим существование автомодельного решения, аналогичного решению (16), для сжимаемого совершенного вязкого газа в случае произвольного параметра R и постоянных коэффициентов вязкости, теплопроводности и магнитной вязкости; это решение имеет вид

$$H = \frac{1}{y} h(\zeta); \quad \psi = x f(\zeta); \quad p_m = \frac{1}{x^2} g(\zeta); \quad \rho = l(\zeta); \quad T = \frac{1}{x^2} t(\zeta); \quad \zeta = \frac{Ry}{x}.$$

М. Н. КОГАН

О ПЛОСКОМ ТЕЧЕНИИ БЕСКОНЕЧНО ПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ С ПОЧТИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ВЕКТОРАМИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И СКОРОСТИ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 9 VII 1959)

§ 1. Если векторы магнитного поля \mathbf{H} и скорости \mathbf{V} параллельны на бесконечности, то в бесконечно проводящей жидкости они параллельны во всем потоке (см., например, ⁽¹⁾). Если такой поток обтекает тело, в котором нет источников магнитного поля, то в теле поле равно нулю, а на

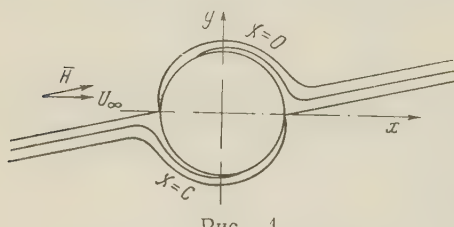


Рис. 1

границе тела и жидкости имеет место разрыв магнитного поля, т. е. течет поверхностный ток. Сила, действующая на этот ток, перпендикулярна поверхности тела и воспринимается ею как магнитное давление.

Если же в плоском течении $\mathbf{H} \neq \mathbf{V}$ на бесконечности, то они не параллельны во всем потоке, так как $[\mathbf{V}, \mathbf{H}] = \text{const}$ во всем потоке *. На поверхности тела, очевидно, имеем:

$$V_t^* H_n = U_\infty H_{y\infty}, \quad (1)$$

где V_t и H_n — соответственно касательная и нормальная составляющие вектора скорости и поля; U_∞ — скорость набегающего потока, направленная вдоль оси x ; $H_{y\infty}$ — составляющая магнитного поля вдоль оси y (см. рис. 1).

Из (1) сразу вытекают два важных следствия:

1. $H_n \neq 0$ на поверхности тела. Следовательно, на поверхности тела диэлектрика не может быть поверхностных токов, так как в противном случае сила, действующая на этот ток, была бы параллельна поверхности, что невозможно в идеальной жидкости.

2. При приближении к критической точке ($V_t \rightarrow 0$) поле $H_y \rightarrow \infty$.

В настоящей работе будет рассмотрен новый тип пограничного слоя, связанный с первым из указанных фактов и возникающий на поверхности тел при почти параллельных векторах скорости и поля (т. е. при малом $\epsilon = H_{y\infty}/H_{x\infty}$) в идеальной бесконечно проводящей жидкости.

§ 2. Для выяснения существа явления рассмотрим плоское течение идеальной бесконечно проводящей несжимаемой жидкости с почти параллельными векторами поля и скорости. На поверхности тела $H_n = O(\epsilon)$. Следовательно, внутри тела на поверхности $H_t = O(\epsilon)$. Поскольку, согласно сказанному выше, на поверхности не может быть разрыва поля, то и внутри жидкости на поверхности $H_t = O(\epsilon)$. С другой стороны,

* Предполагается, что на течение наложено электрическое поле, перпендикулярное плоскости чертежа, компенсирующее индукционное поле.

ясно, что все поле течения (за исключением особых областей) должно мало отличаться от течения при $\varepsilon = 0$. В последнем же случае на поверхности тела в жидкости $H_t = O(1)$. Следовательно, разрыв поля у поверхности, существовавший при $\varepsilon = 0$, размывается при $\varepsilon \neq 0$ в пограничный слой толщиной порядка ε , в котором поле изменяется от $H_t = O(\varepsilon)$ на поверхности до $H_t = O(1)$ на границе слоя. Таким образом, все течение можно разбить на две основные области: течение, мало отличающееся от течения при $\varepsilon = 0$ (с параллельными векторами поля и скорости), и течение в пограничном слое (рис. 1). Особыми являются также области вблизи критических точек.

Уравнения, описывающие течение, имеют вид

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} = 0; \quad (2)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{H_y}{4\pi\rho} \left[\frac{\partial H_x}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial x} \right]; \quad (3a)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{H_x}{4\pi\rho} \left[\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right]; \quad (3б)$$

$$uH_y - vH_x = H_{y\infty}U_{\infty}. \quad (4)$$

Проводя оценки, обычные для течений в пограничных слоях, получим из (3б), что $p + H_x^2/8\pi$ постоянно поперек слоя. Далее, для простейшего случая, когда вне пограничного слоя $\partial p/\partial x = 0$, уравнение (3a) принимает вид

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{1}{4\pi\rho} \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + H_y \frac{\partial H_x}{\partial y} \right), \quad (5)$$

где теперь x, y — соответственно координата вдоль и по нормали к поверхности. Уравнения (2) и (4) остаются без изменения. Уравнения (2) позволяют ввести функции ϕ и χ такие, что

$$u = \frac{\partial \phi}{\partial y}; \quad v = -\frac{\partial \phi}{\partial x}; \quad H_x = \frac{\partial \chi}{\partial y}; \quad H_y = -\frac{\partial \chi}{\partial x}. \quad (6)$$

Дифференцируя (4) по x и y и используя (2), получим еще два уравнения:

$$u \frac{\partial H_y}{\partial x} + v \frac{\partial H_y}{\partial y} = H_x \frac{\partial v}{\partial x} + H_y \frac{\partial v}{\partial y};$$

$$H_x \frac{\partial u}{\partial x} + H_y \frac{\partial u}{\partial y} = u \frac{\partial H_x}{\partial x} + v \frac{\partial H_x}{\partial y}. \quad (7)$$

Перейдем в уравнениях (5) и (7) к независимым переменным ϕ и χ ; имеем:

$$\frac{1}{4\pi\rho} \frac{\partial H_x}{\partial \phi} + \frac{\partial u}{\partial \chi} = 0; \quad \frac{\partial H_x}{\partial \chi} + \frac{\partial u}{\partial \phi} = 0; \quad (8)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial \chi} + \frac{\partial v}{\partial \phi} = 0. \quad (9)$$

Уравнения (8) имеют гиперболический тип и обладают двумя семействами характеристик:

$$\phi_{1,2}' = \frac{d\phi}{d\chi} \Big|_{1,2} = \pm \frac{1}{\sqrt{4\pi\rho}}. \quad (10)$$

Вдоль характеристик выполняются соотношения

$$u' + \phi_{1,2}' H_x' = 0. \quad (11)$$

Уравнение (9), очевидно, удовлетворится, если ввести функцию Φ такую, что

$$v = \frac{\partial \Phi}{\partial \chi}; \quad H_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial \psi}.$$

Тогда из (4) получим

$$u \frac{\partial \Phi}{\partial \psi} + H_x \frac{\partial \Phi}{\partial \chi} = -H_{y\infty} U_{\infty}. \quad (12)$$

Очевидно, что по одну сторону от критической точки поле втекает в тело, по другую — вытекает (рис. 1). Границей пограничного слоя будут линии $\chi = \text{const}$, проходящие через критические точки. Приписывая линии поля, проходящей через переднюю критическую точку, значение $\chi = 0$, можно следующим образом сформулировать граничную задачу для пограничного слоя в плоскости $(\chi; \psi)$.

Для вытекающего слоя (рис. 1) на линии $\chi = 0$ заданы $u = u_0(\psi)$ и $H_x = H_0(\psi)$. При $\psi = 0$ с точностью до высших порядков $H_x = 0$ и $v = \partial \Phi / \partial \chi = 0$ или $\Phi = 0$. Аналогично для входящего слоя $u(\psi)$ и $H_x(\psi)$ заданы на линии поля $\chi = C$, проходящей через заднюю критическую точку.

Решение системы (8), очевидно, может быть легко выражено в явном виде через функции $H_0(\psi)$ и $u_0(\psi)$. Решение уравнения (12) после нахождения u и H_x также не встречает принципиальных трудностей. Переход к физической плоскости осуществляется по формулам

$$dx = \frac{1}{H_{y\infty} U_{\infty}} (u d\chi - H_x d\psi); \quad dy = \frac{1}{H_{y\infty} U_{\infty}} (v d\chi - H_y d\psi). \quad (13)$$

Связь ψ и x вдоль граничной линии $\chi = \text{const}$ определяется соотношением $d\psi = -\frac{1}{H_0(x)} dx$. Здесь $H_0(x)$ — значение функции, полученное из решения внешней задачи. На большей части пограничного слоя с необходимой точностью, очевидно, можно брать $H_0(x)$ и $u_0(x)$ из решения при $\epsilon = 0$. Однако из-за указанной выше особенности вблизи критических точек течение нельзя считать мало отличающимся от течения при $\epsilon = 0$. Поэтому эта область требует специального рассмотрения.

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Коган, Прикл. матем. и мех., 23, №1, 70 (1959). ² Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., 1957.

Г. А. ГУРЗАДЯН

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕМПЕРАТУРА СРЕДЫ ПРИ СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 11 IX 1959)

Пусть в атмосфере или в ограниченном объеме атмосферы звезды происходит выделение синхротронного излучения (тормозное излучение релятивистских электронов в магнитном поле). Допустим далее, что плотность синхротронного излучения в области коротких волн, короче 12\AA (L_c -излучение), значительно больше плотности, получаемой по формуле Ланка при температуре звезды T_* . Тогда можно считать, что ионизация водородных атомов в среде целиком обусловлена плотностью синхротронного L_c -излучения. Электронная температура этой среды, поскольку возникновение запрещенных линий в ней исключается, будет определяться, очевидно, остаточной энергией электронов, оторванных при фотоионизации водородных атомов под влиянием синхротронного L_c -излучения.

В настоящей статье рассматривается задача об определении электронной температуры среды при следующих допущениях: а) свободные электроны образуются путем фотоионизации водородных атомов под влиянием синхротронного коротковолнового излучения, генерируемого в рассматриваемом объеме атмосферы звезды; б) электроны теряют свою энергию путем рекомбинационных процессов, связанных с водородом; в) между электронами установлено максвеллово распределение скоростей.

Исходными при решении поставленной задачи являются следующие два условия равновесия: а) условие стационарности—число атомов, поступающих в континуум при фотоионизации в единицу времени, должно быть равно числу атомов, покидающих континуум; б) условие лучистого равновесия — количество энергии, затраченное на фотоионизацию водородных атомов, должно быть равно количеству энергии, излученному при рекомбинации.

Примем в дальнейшем, что фотоионизация происходит только из основного состояния; это допущение можно считать приемлемым, если иметь в виду крайне малую степень возбуждения водородных атомов в условиях звездных атмосфер. Рекомбинация свободных электронов происходит на всех уровнях, и мы их учтем. Роль свободно-свободных переходов незначительна, поэтому ими будем пренебрегать.

Если энергетический спектр релятивистских электронов непрерывен и имеет вид $N_e = KE^{-\gamma}$, то плотность излучения на частоте ν , генерируемого этими электронами при их торможении в магнитном поле, можно представить в следующей форме:

$$\rho_\nu = \text{const} \cdot \nu^{(1-\gamma)/2}. \quad (1)$$

Обозначив через n_1 число атомов водорода в основном состоянии в единице объема и через $k_{1\nu}$ — коэффициент непрерывного поглощения, рассчитанный на один атом, будем иметь для числа актов ионизации в едини-

цу времени выражение

$$n_1 \int_{\nu_0}^{\infty} k_{1\nu} \frac{p_\nu c}{h\nu} d\nu, \quad (2)$$

где ν_0 — частота ионизации.

Для числа рекомбинации на все уровни имеем (см., например, (1))

$$4\pi n^+ n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \sum_{i=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \beta_i(T_e) e^{-m_e v^2 / 2k T_e} v^3 dv, \quad (3)$$

где n^+ и n_e — число ионов водорода и свободных электронов в единице объема; T_e — электронная температура среды; $\beta_i(T_e)$ — эффективное сечение рекомбинации.

Применение условия стационарности дает

$$n_1 \int_{\nu_0}^{\infty} k_{1\nu} \frac{p_\nu c}{h\nu} d\nu = 4\pi n^+ n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \sum_{i=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \beta_i(T_e) e^{-m_e v^2 / 2k T_e} v^3 dv. \quad (4)$$

Чтобы написать условие лучистого равновесия, следует подсчитать энергию, поглощенную при фотоионизации, и энергию, излученную при рекомбинации, и приравнять их. Получим

$$n_1 \int_{\nu_0}^{\infty} k_{1\nu} p_\nu c d\nu = 4\pi n^+ n_e \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \sum_{i=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \beta_i(T_e) h\nu e^{-m_e v^2 / 2k T_e} v^3 dv. \quad (5)$$

Функция $\beta_i(T_e)$, входящая в (4) и (5), имеет вид

$$\beta_i(T_e) \sim k_{i\nu} \frac{i^2 v^3}{v^2}. \quad (6)$$

При написании выражений коэффициентов поглощения $k_{1\nu}$ и $k_{i\nu}$ мы учтем также влияние отрицательного поглощения; получим

$$k_{1\nu} \sim \frac{1}{v^3} (1 - e^{-h\nu/kT_e}); \quad k_{i\nu} \sim \frac{1}{v^3 i^5} (1 - e^{-h\nu/kT_e}). \quad (7)$$

Учитывая (1), (6) и (7), найдем из (4) и (5), вводя в них также вместо $m_e v^2 / 2$ величину $h\nu - h\nu_i$:

$$\frac{\int_{x_0}^{\infty} x^{-(7+\gamma)/2} (1 - e^{-x}) dx}{\int_{x_0}^{\infty} x^{-(5+\gamma)/2} (1 - e^{-x}) dx} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{e^{x_i}}{i^3} \left[\int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx - \int_{2x_i}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \right]}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^3} \left(1 - \frac{1}{2} e^{-x_i} \right)}, \quad (8)$$

где обозначено $x_0 = h\nu_0 / kT_e$, $x_i = h\nu_i / kT_e$; ν_i — частота ионизации из i -го состояния.

В соотношении (8) единственным неизвестным является электронная температура T_e , которая определяется однозначно. Для этого сперва из (8) определяется x_0 при данном значении γ , а затем T_e из соотношения

$$T_e = \frac{h\nu_0}{kx_0}. \quad (9)$$

Анализ написанных формул показывает, что электронная температура среды при синхротронном излучении слабо зависит от спектра релятивистских электронов γ , поэтому она целиком определяется самим механизмом свечения среды.

Вычисления дали $T_e = 110\,000^\circ$ при $\gamma = 3$; $T_e = 100\,000^\circ$ при $\gamma = 5$. Таким образом, теоретическая электронная температура атмосферы (или части атмосферы) звезды, где происходит генерация синхротронного излучения, очень высока и на порядок превышает электронную температуру газовых туманностей. Интересно отметить, что если излучение фотосферических слоев звезды представляется планковским законом, то температура этой звезды при сделанных выше допущениях должна быть порядка $200\,000^\circ$ для того, чтобы электронная температура в ее атмосфере была порядка $100\,000^\circ$.

Поскольку остаточная энергия электрона после фотоионизации водорода достаточно высока, она частично может быть затрачена на возбуждение и ионизацию водородных атомов, находящихся в основном состоянии, путем неупругих столкновений. Этот фактор убыли энергии электронов может привести к «охлаждению» среды, а следовательно, к некоторому понижению ее электронной температуры. Однако для достижения заметного эффекта «охлаждения» необходимо, чтобы концентрация нейтральных атомов водорода была достаточно велика. Но даже в этом случае остаточная энергия свободных электронов все-таки будет соответствовать достаточно высокой электронной температуре среды вследствие того, что потенциалы возбуждения и ионизации водорода имеют сравнительно высокие значения.

Наряду с этим возможен случай, когда степень ионизации водорода в среде настолько высока, что фактическая концентрация нейтральных атомов водорода недостаточна для поглощения большей части остаточной энергии свободных электронов. В этом случае эффект «охлаждения» посредством нейтрального водорода практически не будет влиять на полученное выше высокое значение электронной температуры среды.

Можно попытаться найти доказательства сделанных выше теоретических выводов, например, у некоторых нестационарных звезд. Если явление вспыхивания или непродолжительного повышения яркости у них вызвано выделением синхротронного излучения в некоторой части их атмосферы, то ширины спектральных линий, в отношении которых есть основание полагать, что они возникли именно в том объеме среды, где происходит генерация синхротронного излучения, должны быть достаточно большими, соответствующими высокому значению электронной температуры.

Бюраканская астрофизическая обсерватория
Академии наук АрмССР

Поступило
8 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Амбарцумян, Э. Р. Мустель, А. Б. Северный, В. В. Соколов, Теоретическая астрофизика, М., 1952, стр. 115.

К. И. НАРБУТТ, Р. Л. БАРИНСКИЙ и И. С. СМЕРНОВА

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ЯДЕРНЫМ ИСТОЧНИКОМ ПЕРВИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 25 VII 1959)

В последние годы вызывает интерес вопрос о возможности замены рентгеновской трубки искусственным радиоактивным источником излучения (1-5). В настоящей работе сделана попытка осуществить флуоресцентный рентгеноспектральный анализ, заменив рентгеновскую трубку искусственно радиоактивным изотопом Ti^{170} . Рентгеновское и γ -излучение этого источника использовалось для флуоресцентного возбуждения K -излучения элементов от ^{30}Zn до ^{92}U .

В виду слабой интенсивности возбуждаемого флуоресцентного рентгеновского излучения пришлось отказаться от исследования спектрального состава излучения кристалл-дифракционным методом и применить бескристалльный метод исследования энергии излучения, основанный на использовании сцинтилляционного счетчика и амплитудного анализатора. Сцинтилляционный счетчик состоял из кристалла $NaJ(Tl)$ ($20 \times 5 \times 1,5$ мм) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-29. Коэффициент усиления линейного усилителя 500, ширина канала одноканального амплитудного анализатора 1 в, разрешающее время 1—2 мсек.

Образцы готовились в виде жестких таблеток путем прессования напыленного на бумагу вещества и полистирола, служившего подложкой. Расход вещества 100 мг при площади таблетки 6 см².

Источник Ti^{170} был приготовлен из порошкообразной окиси Ti_2O_3 , запрессованной в гофрированную кювету из алюминиевой фольги и подвергнутой мощному нейтронному облучению. Полученный таким образом искусственный радиоактивный источник, имевший первоначальную активность 12 Си *, загружен в специальный контейнер. Надежная защита от радиоактивного излучения обеспечивалась свинцовыми стенками контейнера, имевшими толщину 4,5 см. Конструкция контейнера позволила безопасно для экспекиментатора вводить образцы внутрь контейнера, помещая их вблизи источника на пути пучка его рентгеновского и γ -излучения.

В состав излучения источника Ti^{170} входят: 1) β -излучение с энергией 68 и 884 кэв (6), 2) γ -излучение с энергией 84 кэв (6), 3) рентгеновское характеристическое излучение иттербия и тулия (в основном $Yb K\alpha_{1,2}$, $Ti K\alpha_{1,2} \approx 52$ кэв) (7, 8), 4) тормозное излучение, возникающее при торможении β -частиц в веществе источника (7).

Первоначально мы ориентировались на смешанное возбуждение характеристического рентгеновского излучения элементов как β -частицами (первичный метод возбуждения), так и рентгеновским и γ -излучением (флуоресцентное возбуждение). Однако вставшая в дальнейшем задача всемерного снижения фона с целью повышения чувствительности анализа заставила нас остановиться на флуоресцентном методе возбуждения, пойдя на использование лишь части излучения источника; β -частицы были ис-

* Следует заметить, что работа проводилась в течение года, и приводимые ниже результаты получены при активности источника, не превышающей 1,5 Си.

ключены из участия в возбуждении характеристического рентгеновского излучения образцов. Полная задержка β -частиц осуществлена системой алюминиевых фильтров, расположенных между тулиевым источником и исследуемым образцом. Значительного снижения фона, создаваемого рассеянным внутри контейнера и выходящим через его щель излучением источ-

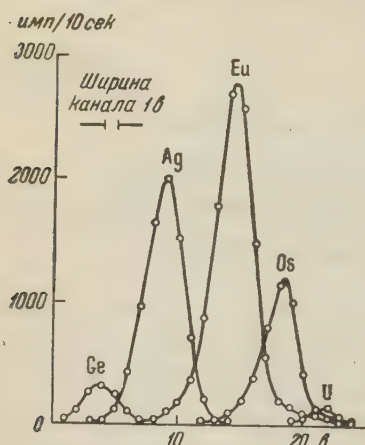


Рис. 1. Кривые амплитудного распределения импульсов от характеристического K -излучения элементов Ge, Ag, Eu, Os, U, находящихся в различных условиях возбуждения

деления фона из экспериментальной кривой распределения амплитуд импульсов от флуоресцентного излучения образцов.

ника и рентгеновским излучением, возникающим в свинцовых стенках контейнера, удалось добиться следующими мероприятиями: 1) тщательной коллимацией выходящего из контейнера пучка; 2) рациональным выбором способа приготовления образцов, обеспечивающего уменьшение рассеяния на самом образце; 3) рациональным выбором материала держателя образца, обеспечивающего лучшее поглощение излучения, рассеянного на задней стенке контейнера; 4) полной фильтрацией β -частиц.

Форма и высота кривой спектрального распределения фона с введением в контейнер таблетки с исследуемым веществом несколько изменяется, но зависимость этого изменения от Z незначительна. Это обстоятельство дает возможность производить графическое вычитание фона. Все приведенные ниже кривые энергетического состава излучения представляют собой результат, полученный после вычитания кривой распределения

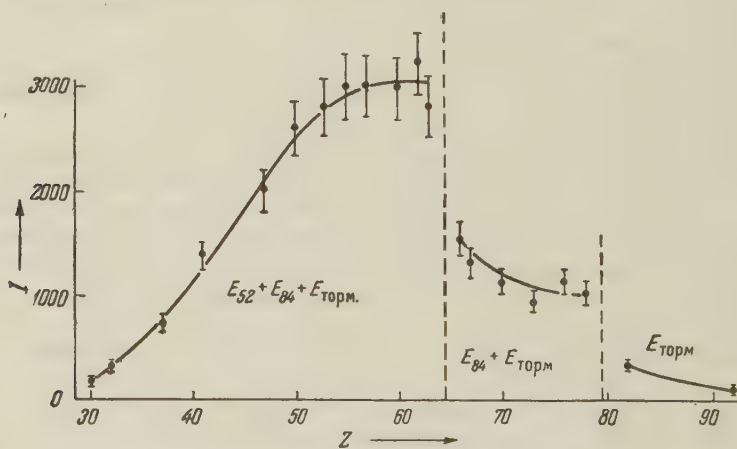


Рис. 2. Кривая, характеризующая зависимость от Z эффективности возбуждения K -излучения элементов рентгеновским и γ -излучением источника Ti^{170} . Пунктирными линиями отмечены границы, разделяющие элементы, находящиеся в резко различных условиях возбуждения

Эффективность возбуждения характеристического излучения различными элементами определяется энергетическим составом излучения источника Ti^{170} . На рис. 1 показаны линии, обусловленные K -сериями ряда элементов, находящихся в различных условиях возбуждения:

K -серия Ge находится в неблагоприятных условиях возбуждения, поскольку энергия первичного излучения сильно превышает энергию возбуждения (11,1 кв).

К-серия Ag (энергия возбуждения 25,5 кэв) находится в промежуточном положении между случаями Ge и Eu.

К-серия Eu (энергия возбуждения 48,6 кэв) оптимально возбуждается излучением, имеющим энергию 52 кэв; в ее возбуждении принимают участие также γ -излучение (84 кэв) и тормозное излучение.

К-серия Os (энергия возбуждения 78,1 кэв) возбуждается излучением с энергией 84 кэв и тормозным излучением и не возбуждается излучением с энергией 52 кэв.

К-серия U (энергия возбуждения 115 кэв) возбуждается только тормозным излучением.

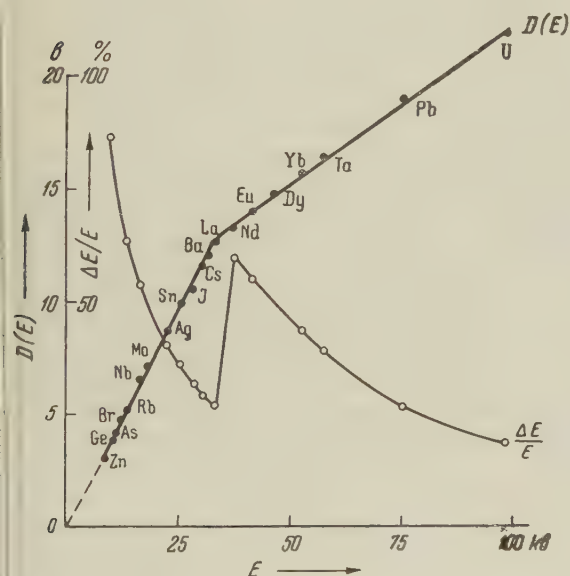


рис. 3. Кривые, характеризующие дисперсию $D(E)$ и разрешающую способность $\Delta E/E$ сцинтилляционного спектрометра

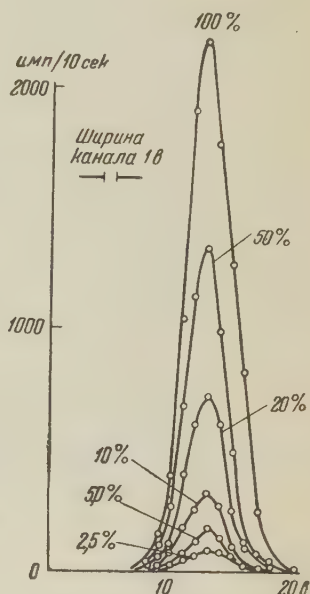


рис. 4. Кривые амплитудного распределения импульсов, обусловленных К-излучением элементов цериевой группы редких земель, полученные при различных содержаниях суммы редких земель

На рис. 2 приведена кривая, характеризующая зависимость от Z эффективности возбуждения К-излучения элементов (от $Z = 30$ до $Z = 92$) рентгеновским излучением и γ -излучением источника Tu^{170} . Как видно из этой кривой, ядерный генератор рентгеновских лучей наиболее эффективен для элементов от $Z = 50$ до $Z = 63$.

В случае, когда регистрируемое сцинтилляционным спектрометром характеристическое излучение имеет энергию выше 33 кэв, в кривой распределения амплитуд импульсов наблюдаются дополнительные максимумы, связанные с возбуждением исследуемым излучением характеристического излучения йода, входящего в состав кристалла $NaI(Tl)$ (9). Появление таких «ложных» максимумов, не соответствующих энергетическому составу излучения, выходящего из контейнера, и связанных только с кристаллом-сцинтиллятором, является серьезной помехой при изучении энергетического спектра исследуемого излучения. Возможный путь избавления от этих помех — использование сцинтилляторов с легкими компонентами, таких, например, как LiF или органические кристаллы.

На рис. 3 приведена кривая дисперсии сцинтилляционного спектрометра. Эта кривая в области энергий 0—100 кэв представляет собой ломаную, состоящую из двух прямолинейных участков. Излом кривой дисперсии

наблюдался и другими исследователями (¹⁰, ¹¹), которые предполагают, что он связан со свойствами кристалла NaJ(Tl). На этом же рисунке приведена кривая разрешающей способности сцинтилляционного спектрометра, определяемой отношением полуширины линии к ее энергии. Последняя имеет резкий скачок в том же месте, где на кривой дисперсии имеется излом.

Несмотря на невысокую разрешающую способность использованного нами сцинтилляционного спектрометра (см. рис. 1), с его помощью все же можно решать некоторые аналитические задачи. Вместе с тем необходимо отметить, что возможности значительного улучшения разрешающей способности сцинтилляционного спектрометра далеко еще не исчерпаны (использование более высококачественных кристаллов, а также применение пропорционального счетчика). В качестве одного из возможных применений обсуждаемого метода (на достигнутом нами уровне разрешающей способности) можно предложить классический пример анализа на пары элементов Ta — Nb, Hf — Zr. Кривые амплитудного распределения импульсов для упомянутых пар элементов хорошо разрешаются.

Для первого практического применения ядерного генератора мы поставили задачу количественного определения суммы редких земель в различных минералах. На рис. 4 изображена серия линий, полученных на искусственных смесях с различным содержанием суммы редких земель (от 2,5 до 100%). В табл. 1 приведены результаты анализов нескольких образ-

Таблица 1

Минерал	СТР в % (цериевая группа)	
	ядерный генератор и сцинтилляционный спектрометр	рентгеновская трубка и кристалл-дифракционный метод
Монацит	65±3	63±3
Ортит	24±1	26±1
Неизвестный минерал	20±1	22±1

цов минералов, полученные на сцинтилляционном спектрометре при возбуждении характеристического излучения (K-серии) элементов группы редких земель источником Ti^{170} . Эти результаты сравниваются с данными, полученными обычным рентгеноспектральным флуоресцентным методом при возбуждении характеристического излучения (L-серии) редких земель первичным излучением рентгеновской трубки и при кристалл-дифракционном методе исследования спектрального состава излучения.

Следует отметить, что кривые амплитудного распределения импульсов от флуоресцентного излучения характерны для данного типа минералов. Этот факт позволяет использовать метод для экспрессной диагностики минералов. Компактность аппаратуры, отсутствие потребности в больших мощностях электроэнергии (энергия затрачивается только на питание электронно-счетной аппаратуры) делают этот метод пригодным для использования в полевых условиях.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
24 VII 1959

Институт минералогии и геохимии редких элементов
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Liden, N. Starfelt, Ark. f. Fys., 7, № 18, 193 (1953). ² Л. Рейдфел, Р. Ф. Хамфриз, Сборн. докл. иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Применение радиоактивных изотопов в промышленности, медицине и сельском хозяйстве, Изд. АН СССР, 1956, стр. 113.
- ³ H. K. Hughes, J. W. Welczewski, Anal. Chem., 26, 1889 (1954). ⁴ W. Seaman, H. C. Lawrence, H. C. Craig, Anal. Chem., 29, 1631 (1957). ⁵ L. Reidfel, Nucleonics, № 3, 22 (1955). ⁶ А. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий, П. Н. Руденко, Получение радиоактивных изотопов, М., 1954.
- ⁷ K. Liden, N. Starfelt, Ark. f. Fys., 7, № 9, 109 (1954). ⁸ P. P. Day, Phys. Rev., 102, № 2, 1572 (1956). ⁹ H. I. West, J. W. E. Meyerhof, R. Hofstadter, Phys. Rev., 81, 141 (1951). ¹⁰ J. G. Kereakes, G. K. Kraft, Nucleonics, 16, 8 (1958). ¹¹ Nucleonics, 14, № 4, 46 (1956).

Ю. А. ЦЕРКОВНИКОВ

К ВОПРОСУ О КОНВЕКЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЛАЗМЫ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 VII 1959)

В работе ⁽¹⁾ конвекционная неустойчивость плазмы, т. е. неустойчивость, возникающая вследствие пространственной неоднородности характеризующих ее параметров, рассматривалась на основе кинетических уравнений без учета соударений между частицами ⁽²⁾. Такой подход достаточно удовлетворителен при изучении разреженной плазмы, однако получаемые при этом уравнения весьма сложны. В настоящей работе мы рассмотрим ту же задачу, что и в ⁽¹⁾, исходя из более простых гидродинамических уравнений. При решении уравнений мы будем ограничиваться изучением поведения маломасштабных возмущений, не учитывая граничных условий, что оправдано при исследовании конвекционной неустойчивости.

Рассмотрим сначала в качестве примера простой случай бесконечно проводящей жидкости, описываемой уравнениями магнитной гидродинамики

$$\begin{aligned} \rho \left\{ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} \right\} &= - \nabla \left(p + \frac{H^2}{8\pi} \right) + \rho \mathbf{g}, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \rho + \rho \operatorname{div} \mathbf{u} &= 0, \quad \frac{\partial p}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) p + \gamma p \operatorname{div} \mathbf{u} = 0, \\ \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} &= \operatorname{rot} [\mathbf{u} \mathbf{H}] = - (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{H} - \mathbf{H} \operatorname{div} \mathbf{u}. \end{aligned} \quad (1)$$

Всюду будем считать, что жидкость однородна вдоль магнитного поля \mathbf{H} , $\mathbf{g} \perp \mathbf{H}$ (\mathbf{g} — ускорение силы тяжести) и магнитное поле не искривлено. Будем исследовать устойчивость в линейном приближении, считая возмущения малыми по сравнению со стационарными значениями величин, например, $\rho = \rho_0 + \rho'$, $\rho' \ll \rho_0$. Если решение линеаризованной системы уравнений неограниченно возрастает, плазма считается неустойчивой.

Рассмотрим такое стационарное состояние, в котором $\mathbf{u} = 0$ и, следовательно,

$$\nabla \left(p_0 + \frac{H_0^2}{8\pi} \right) = \rho_0 \mathbf{g}. \quad (2)$$

Уравнения для возмущений, если ввести вектор смещения $\vec{\xi}$ так, что $\mathbf{u} = \partial \vec{\xi} / \partial t$, сведутся при этом к уравнению

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \vec{\xi}}{\partial t^2} = \nabla \left\{ (\vec{\xi} \nabla) \left(p_0 + \frac{H_0^2}{8\pi} \right) + \gamma \left(p_0 + \frac{H_0^2}{4\pi\gamma} \right) \operatorname{div} \vec{\xi} \right\} - \mathbf{g} \{ (\vec{\xi} \nabla) \rho_0 + \rho_0 \operatorname{div} \vec{\xi} \}. \quad (3)$$

Будем теперь считать, что длина λ , на которой существенно меняются возмущения, значительно меньше длины L , на которой существенно изменяются стационарные величины ($\lambda \ll L$). Тогда градиенты стационарных величин можно считать малыми, пропорциональными малому параметру $\mu = \lambda / L$.

Если в уравнении (3) пренебречь градиентами стационарных величин в силу (2) $\mathbf{g} \sim \mu$, получим уравнение, описывающее распространение

звуковых волн в направлении, перпендикулярном магнитному полю, со скоростью $c_{зв} = \sqrt{\gamma(p_0 + H_0^2/4\pi\gamma)/\rho_0}$. Рассмотрим теперь медленные процессы, считая, что $\partial/\partial t \sim \mu$. Отбрасывая в (3) величины $\sim \mu$, получаем $\text{div } \vec{\xi} \sim \mu \approx 0$. В следующем приближении находим

$$\text{div } \vec{\xi} = -(\vec{\xi} \nabla)(p_0 + H_0^2/8\pi)/\gamma(p_0 + H_0^2/4\pi\gamma).$$

Произведя теперь дважды операцию rot над обеими частями уравнения (3) и воспользовавшись тем, что движение приближенно вихревое $\text{div } \vec{\xi} \sim \mu$, для величины $\chi = (g\vec{\xi})$ будем иметь уравнение

$$-\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Delta \chi = \frac{\rho_0 Q}{\rho_0 + H_0^2/8\pi} \{g^2 \Delta \chi - (g\nabla)^2 \chi\}, \quad (4)$$

где $Q = \partial \ln \rho_0 / \partial \ln(p_0 + H_0^2/8\pi) - (p_0 + H_0^2/8\pi)/\gamma(p_0 + H_0^2/4\pi\gamma)$. Стационарные величины при получении (4) мы не дифференцировали, так как это соответствовало бы учету членов $\sim \mu^3$.

Остается решить уравнение (4). Будем искать решение в виде $\chi = a \exp(iS + i\omega t)$, где a , ω и $\mathbf{k} = \nabla S$ — медленно меняющиеся функции на длине волны, определяемой волновым вектором \mathbf{k} ($|\mathbf{k}| \sim 1/\lambda$). Если $\text{Im } \omega < 0$, суперпозиция таких решений определяет при $t \rightarrow \infty$ эволюцию начального маломасштабного возмущения $\chi_0 = \sum_n a_n \exp iS_n + \text{const}$, разложенного по полной ортонормированной системе функций $\exp iS_n$. При этом частота ω является полюсом лапласовского образа функции χ . Из (4) получаем

$$\omega^2 = ((k^2 - k_g^2)/k^2)(\rho_0 g^2 / (\rho_0 + H_0^2/8\pi)) Q, \quad (5)$$

где k_g — компонента \mathbf{k} , перпендикулярная \mathbf{g} .

Таким образом, условие $Q > 0$ есть условие конвекционной устойчивости для системы, описываемой уравнениями (1). Отметим, что в условие устойчивости не вошел вектор \mathbf{k} , характеризующий форму и размеры возмущения. При $H_0 = 0$ это условие переходит в обычное условие конвекционной устойчивости газа из незаряженных частиц (см. (3), стр. 22).

Из (5) следует, что конвекция обусловлена силой тяжести, так как при $g = 0$ $\omega^2 = 0$. Однако могут встретиться такие случаи (газовый разряд), когда силой тяжести можно пренебречь и условие равновесия имеет вид

$$\nabla(p_0 + H_0^2/8\pi) = 0. \quad (6)$$

Рассмотрим более сложный случай двухкомпонентной системы в адиабатическом приближении (без учета тепловых потоков) и покажем тем же методом, что и выше, что такая система будет неустойчивой даже в отсутствие силы тяжести. При прежних предположениях для возмущений получаем систему уравнения

$$\begin{aligned} Mn_0 \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + mn_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= -\nabla \left(p + \frac{H_0 H'}{4\pi} \right) + e(n'_i - n'_e) \mathbf{E}_0, \\ Mn_0 \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} &= -\nabla p'_i + \nabla p_{i0} \frac{n'_i}{n_0} + en_0 \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{u} H_0] \right), \\ \frac{\partial n'_i}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) n_0 + n_0 \text{div } \mathbf{u} &= 0, \quad \frac{\partial p'_i}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) p_{i0} + \gamma p_{i0} \text{div } \mathbf{u} = 0, \\ \frac{dn'_e}{dt} + (\mathbf{v} \nabla) n_0 + n_0 \text{div } \mathbf{v} &= 0, \quad \frac{dp'_e}{dt} + (\mathbf{v} \nabla) p_{e0} + \gamma p_{e0} \text{div } \mathbf{v} = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где \mathbf{u} — скорость ионов; \mathbf{v} — скорость электронов; $p = p'_i + p'_e$; $p_{i0} = p_{e0} = p_0/2$; $d/dt = \partial/\partial t + (\mathbf{v}_0 \nabla)$; $\mathbf{v}_0 = -(c/en_0 H_0^2) [\mathbf{H}_0 \nabla p_0]$ — скорость электронов в стационарном состоянии.

Поля \mathbf{E} и \mathbf{H} определяются уравнениями Максвелла

$$\partial \mathbf{H} / \partial t = -c \operatorname{rot} \mathbf{E}', \quad \operatorname{div} \mathbf{E}' = 4\pi e (n'_i - n'_e). \quad (8)$$

Будем решать систему уравнений (7), (8) методом разложения по малому параметру μ , считая $\partial/\partial t$ и $d/dt \sim \mu$. Пренебрегая в уравнениях (7) градиентами стационарных величин, получаем соотношения

$$\nabla \left(p + \frac{(\mathbf{H}_0 \mathbf{H}')}{4\pi} \right) \cong 0, \quad -\nabla p'_i + en_0 \left(\mathbf{E}' + \frac{1}{c} [\mathbf{u} \mathbf{H}_0] \right) \cong 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{u} \cong \operatorname{div} \mathbf{v} \cong 0. \quad (9)$$

При помощи (8) второе из уравнений (9) можно записать в виде

$$n'_i - n'_e = \Delta p'_i / 4\pi e^2 n_0 - (\mathbf{H}_0 \operatorname{rot} \mathbf{u}) / 4\pi e c. \quad (10)$$

Оценим порядок членов, стоящих в правой части этого уравнения: $\Delta p'_i / 4\pi e^2 n_0 \sim k^2 p_i / 4\pi e^2 n_0 \sim (T_0 k^2 / 4\pi e^2 n_0) n_i \sim (kd)^2 n_i$, где $d = T_0 / 4\pi e^2 n_0$ — дебаевская длина, T_0 — температура в энергетических единицах. Аналогичная оценка имеет место для второго члена. Мы будем считать, что длина волны, характеризующая размеры возмущения, много больше d ($kd \ll 1$). В этом приближении плазму можно считать квазинейтральной, вместо (9) будем иметь

$$n'_e \cong n'_i = n, \quad p \cong -(\mathbf{H}_0 \mathbf{H}') / 4\pi, \quad \mathbf{u} - \mathbf{v} \cong -(c / 4\pi e n_0) \operatorname{rot} \mathbf{H}'. \quad (11)$$

Воспользовавшись соотношениями (11), и подставляя \mathbf{E} из второго уравнения (7) в первое уравнение (8), нетрудно свести уравнения (7)–(8) к системе

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \frac{m}{M} \frac{d\chi}{dt} = \frac{m}{M} (\mathbf{v}_0 \nabla) \frac{dp}{dt}, \quad (1 + \kappa) \frac{d}{dt} \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{Q}{2} \left(1 - \frac{Q}{2} \right) (\mathbf{v}_0 \nabla) \eta = 0, \quad (12)$$

где $\chi = (\mathbf{u} \nabla p_0)$, $\eta = \partial p / \partial t + \chi$, $Q = \partial \ln p_0 n_0^{-\gamma} / \partial \ln p_0$ и $\kappa = 4\pi \gamma p_0 / H_0^2$.

Система уравнений (12) описывает движения двух типов. Действительно, предположим, как это часто имеет место, что масса отрицательных ионов много меньше массы положительных ($m/M \ll 1$). Тогда, отбрасывая в первом уравнении члены $\sim m/M$, получим $\chi \cong 0$, $\eta \cong \partial p / \partial t$. Уравнение для частоты ω , получающееся из второго уравнения (12), имеет решение с мнимой частью, равной нулю. Таким образом, этот корень не приводит к неустойчивости.

Предположим теперь, что $\partial/\partial t \sim \sqrt{m/M}$, тогда из уравнений (12) будем иметь $\eta \cong 0$, $\chi \cong -\partial p / \partial t$ и

$$-\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = \frac{m}{M} (\mathbf{v}_0 \nabla)^2 p. \quad (13)$$

Решая это уравнение, получаем

$$\omega^2 = -\frac{m}{M} (\mathbf{k} \mathbf{v}_0)^2, \quad (14)$$

т. е. система, описываемая уравнениями (7), будет неустойчива, если только в стационарном состоянии имеется ток $\mathbf{j}_0 = -en_0 \mathbf{v}_0$.

Учтем, наконец, влияние на процессы конвекционного типа тепловых потоков. Уравнения гидродинамики для двухкомпонентной плазмы были получены в работе (4). Считая, что ларморовская частота $\omega_H = eH/mc$ много превосходит частоту соударений, в первом не исчезающем прибли-

жении для потока тепла q (в уравнения для p' в (7) дополнительно войдут члены $\text{div } q'$) из формул работы (4) получаем

$$q = \gamma \frac{cp}{eH^2} \left[H \nabla \frac{p}{n} \right], \quad (15)$$

где $\gamma = 5/3$. Индекс, отличающий компоненты плазмы, мы, где можно, опускаем. Если исходить из уравнения Больцмана без учета столкновений, решая его методом разложения по степеням $1/H$ (5-7), и в качестве нулевого приближения принять максвелловское распределение, то для q получим также выражение (15), в котором $\gamma = 2$ и $p \rightarrow p_{\perp}$, где p_{\perp} — перпендикулярная магнитному полю компонента тензора давления P , определяется уравнением

$$\frac{\partial p_{\perp}}{\partial t} + (u \nabla) p_{\perp} + \gamma p_{\perp} \text{div } u + \text{div } q = 0. \quad (16)$$

Для скорости u имеет место уравнение

$$m n \left(\frac{\partial u}{\partial t} + (u \nabla) u \right) = -\text{div } P + e n_0 \left(E + \frac{1}{c} [uH] \right). \quad (17)$$

Недиагональные элементы тензора давления будут $\sim 1/H^2$. Отбрасывая члены $\sim 1/H^2$, из (17) будем иметь

$$u = (c/enH^2) [H \nabla p_{\perp}] + (c/H^2) [EH]. \quad (18)$$

Теперь мы можем линеаризировать уравнения (15) — (18) и решить их при помощи разложения по малому параметру $\mu = \lambda/L$. Отбрасывая члены $\sim \mu$, снова приходим к соотношениям (11) ($p \rightarrow p_{\perp}$). Используя их, вместо второго уравнения (12) будем иметь (обозначения те же)

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{1}{4} \left[1 - \frac{x^2}{\gamma} + \frac{2x^2 Q}{\gamma(1+x)} \right] (v_0 \nabla)^2 \eta = 0, \quad (19)$$

откуда для величины ω получим

$$\omega = \frac{1}{2} (k v_0) \{ -1 \pm \sqrt{(x/\gamma)(1 - 2Q/(1+x))} \}. \quad (20)$$

Таким образом, вследствие дрейфовых потоков тепла (15) возможна неустойчивость, которая отсутствовала в предыдущем случае. Условие устойчивости имеет, очевидно, вид ($Q = 1 - \gamma + \gamma \partial \ln T_0 / \partial \ln p_0$)

$$\frac{\partial \ln T_0}{\partial \ln p_0} < 1 + \frac{(x-1)}{2\gamma}. \quad (21)$$

Если с учетом членов $\sim 1/H^2$ окажется, что $\text{rot rot div } P = 0$, то будут получаться также корни (14), так как при этом ($\partial/\partial t \sim \sqrt{m/M}$) из (19) снова $\chi = -\partial p/\partial t$.

Недостатком изложенного подхода к исследованию устойчивости, если плазма сильно разрежена, является то, что при получении соотношения (15) в качестве нулевого приближения по $1/H$ было взято максвелловское распределение. Более строго на основе кинетических уравнений без учета соударений конвекционная устойчивость разреженной плазмы была исследована в работе (1).

В заключение выражаю глубокую благодарность Н. Н. Боголюбову за внимание к работе.

Поступило
22 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Церковников, ЖЭТФ, **32**, 67 (1957). ² А. А. Власов, ЖЭТФ, **8**, 291 (1938). ³ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред М., 1953. ⁴ С. И. Брагинский, ЖЭТФ, **33**, 459 (1957). ⁵ G. Chew, M. Goldberger, F. Low, Proc. Roy. Soc., A **236**, 112 (1956). ⁶ K. M. Watson, Phys. Rev., **102**, 12 (1956). ⁷ K. A. Brueckner, K. M. Watson, Phys. Rev., **102**, 19 (1956).

Л. А. ХАЛФИН

ОБ ОДНОЙ НОВОЙ ФОРМЕ ДИСПЕРСИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ

(Представлено академиком В. А. Фоком 19 IX 1959)

Обычно используемые дисперсионные соотношения между мнимой частью $\text{Im } f(E)$ и вещественной частью $\text{Re } f(E)$ аналитической и верхней полуплоскости $\text{Im } E > 0$ амплитуды рассеяния $f(E)$ получаются на основании использования в качестве критерия аналитичности $f(E)$ теоремы Коши (см., например, (1)).

В настоящей работе получены новые дисперсионные соотношения, основанные на использовании в качестве критерия аналитичности $f(E)$ теоремы М. В. Келдыша — Л. И. Седова (2). При этом получены также новые дополнительные соотношения, которым необходимо должны удовлетворять вещественная и мнимая части амплитуды рассеяния.

1. Ради простоты формулировки получаемых результатов рассмотрим тот случай, когда $f(E)$ — амплитуда рассеяния вперед достаточно быстро убывает при $|E| \rightarrow \infty$. Приведем здесь необходимую для дальнейшего формулировку теоремы Келдыша — Седова (2).

Пусть вещественная ось $E \in (-\infty, \infty)$ разделена точками $a_1, b_1, \dots, a_m, b_m$ ($a_1 < b_1 < a_2 < \dots < b_m$) на $2m$ отрезков и пусть на отрезках $E \in (a_k, b_k)$ ($k = 1, \dots, m$) задана вещественная часть $\text{Re } f(E)$, а на отрезках $E \in (b_k, a_{k+1})$ ($k = 1, \dots, m$; $a_{m+1} \equiv a_1$) мнимая часть $\text{Im } f(E)$ аналитической в верхней полуплоскости $\text{Im } E > 0$ функции $f(E)$, которая при $|E| \rightarrow \infty$ достаточно быстро стремится к нулю и ограничена во всех точках деления a_k, b_k . Тогда эта аналитическая функция $f(E)$ следующим образом определяется через свои вещественные и мнимые части на отрезках (a_k, b_k) , (b_k, a_{k+1}) соответственно:

$$f(E) = \frac{R(E)}{i\pi} \sum_{k=1}^m \left\{ \int_{a_k}^{b_k} \frac{\text{Re } f(E')}{R(E')} \frac{dE'}{E' - E} + i \int_{b_k}^{a_{k+1}} \frac{\text{Im } f(E')}{R(E')} \frac{dE'}{E' - E} \right\}, \quad (1)$$

где $R(E)$ — однозначная ветвь функции $R(E) \equiv \left[\prod_{k=1}^m (E - a_k)(E - b_k) \right]^{1/2}$, причем вещественная часть $\text{Re } f(E)$ и мнимая часть $\text{Im } f(E)$ в силу конечности $f(E)$ в точках деления a_k, b_k необходимо удовлетворяют дополнительным условиям:

$$\sum_{k=1}^m \left\{ \int_{a_k}^{b_k} \frac{\text{Re } f(E)}{R(E)} E^{l-1} dE + i \int_{b_k}^{a_{k+1}} \frac{\text{Im } f(E)}{R(E)} E^{l-1} dE \right\} = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, m). \quad (2)$$

Если же на отрезках $E \in (a_k, b_k)$ задана мнимая часть $\text{Im } f(E)$, а на отрезках $E \in (b_k, a_{k+1})$ вещественная часть $\text{Re } f(E)$, то (1) переходит в

$$f(E) = -\frac{R(E)}{\pi} \sum_{k=1}^m \left\{ - \int_{a_k}^{b_k} \frac{\text{Im } f(E')}{R(E')} \frac{dE'}{E' - E} + i \int_{b_k}^{a_{k+1}} \frac{\text{Re } f(E')}{R(E')} \frac{dE'}{E' - E} \right\}, \quad (3)$$

а дополнительные условия (2) переходят в

$$\sum_{k=1}^m \left\{ - \int_{a_k}^{b_k} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E)} E^{l-1} dE + i \int_{b_k}^{a_{k+1}} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E)} E^{l-1} dE \right\} = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, m). \quad (4)$$

2. Выпишем подробно на основании формул Келдыша — Седова (1), (3) новые дисперсионные соотношения и дополнительные условия, основанные на (2), (4), для двух важных частных случаев.

Пусть $m = 1$ и $a_1 = -b_1 = -E_1$ ($E_1 > 0$). Тогда из (3) получаем, как нетрудно видеть, следующие дисперсионные соотношения для $E > E_1^*$:

$$\operatorname{Im} f(E) = - \frac{R(E; E_1)}{\pi} \left\{ P \int_{E_1}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} f(E')}{R(E'; E_1)} \frac{dE'}{E' - E} + P \int_{-\infty}^{-E_1} \frac{\operatorname{Re} f(E')}{R(E'; E_1)} \frac{dE'}{E' - E} + \right. \\ \left. + \int_{-E_1}^{E_1} \frac{\operatorname{Im} f(E')}{R(E'; E_1)} \frac{dE'}{E' - E} \right\}, \quad (5)$$

а дополнительные условия (2) и (4) записываются в виде

$$\int_{-E_1}^{E_1} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1)} dE = \int_{E_1}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1)} dE - \int_{-\infty}^{-E_1} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1)} dE; \quad (6)$$

$$\int_{-E_1}^{E_1} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1)} dE = \int_{-\infty}^{-E_1} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1)} dE - \int_{E_1}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1)} dE. \quad (7)$$

Пусть теперь $m = 2$ и $a_1 = -b_2 = -E_2$ ($E_2 > 0$), $b_1 = -a_2 = -E_1$ ($E_2 > E_1 > 0$). Тогда нетрудно получить из (3) следующее дисперсионное соотношение для $E_2 > E > E_1$:

$$\operatorname{Im} f(E) = \frac{R(E; E_1) R(E; E_2)}{\pi} \left\{ \int_{-\infty}^{-E_2} \frac{\operatorname{Im} f(E')}{R(E'; E_1) R(E'; E_2)} \frac{dE'}{E' - E} + \right. \\ \left. + P \int_{-E_2}^{-E_1} \frac{\operatorname{Re} f(E')}{R(E'; E_1) R(E'; E_2)} \frac{dE'}{E' - E} - \int_{-E_1}^{E_1} \frac{\operatorname{Im} f(E')}{R(E'; E_1) R(E'; E_2)} \frac{dE'}{E' - E} - \right. \\ \left. - P \int_{E_1}^{E_2} \frac{\operatorname{Re} f(E')}{R(E'; E_1) R(E'; E_2)} \frac{dE'}{E' - E} + \int_{E_2}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} f(E')}{R(E'; E_1) R(E'; E_2)} \frac{dE'}{E' - E} \right\}. \quad (8)$$

Дополнительные условия (2), (4) переходят, соответственно, в

$$\int_{-\infty}^{-E_2} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE - \int_{-E_1}^{E_1} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE + \int_{E_2}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE = \\ = \int_{-E_2}^{-E_1} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE - \int_{E_1}^{E_2} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE; \quad (9)$$

$$\int_{-E_1}^{E_1} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE - \int_{-\infty}^{-E_1} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE - \int_{E_2}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE = \\ = \int_{-E_2}^{-E_1} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE - \int_{E_1}^{E_2} \frac{\operatorname{Re} f(E)}{R(E; E_1) R(E; E_2)} dE. \quad (10)$$

* После того как настоящая работа была доложена и подготовлена к печати, мы узнали, что аналогичное (5) дисперсионное соотношение было предложено ранее в работе В. Гильберта (3), однако в этой работе не были получены необходимые дополнительные условия (6), (7).

Два остальных дополнительных условия получаются из (9) и (10) умножением подынтегральных выражений на E . В (5) — (10) введено обозначение $R(E; E_{1,2}) \equiv \sqrt{|E^2 - E_{1,2}^2|}$. Аналогичные дисперсионные соотношения и дополнительные условия можно выписать и для других значений $m = 3, 4, \dots$

3. Перейдем к обсуждению полученных дисперсионных соотношений (5), (8) и дополнительных условий (6), (7), (9), (10). Предварительно заметим, что на основании условия симметрии ⁽¹⁾

$$f^*(-E) = f_{\text{ан}}(E), \quad (11)$$

где $f_{\text{ан}}(E)$ — амплитуда рассеяния античастиц. Используя условие симметрии (11), можно обычным путем свести все интегралы в (5) — (10) к интегралам по положительным энергиям. Из физических соображений естественно выбрать $E_1 = \mu$, где μ — масса покоя рассеиваемых частиц, так что $[-E_1, E_1]$ соответствует «нефизической» области энергий E .

Сами по себе дисперсионные соотношения (5), (8) принципиально никакой новой (независимой) информации по сравнению с обычными дисперсионными соотношениями ⁽¹⁾ не несут, поскольку как те, так и другие выведены на основании одного и того же факта — аналитичности амплитуды рассеяния вперед $f(E)$ в верхней полуплоскости $\text{Im } E > 0$ ⁽¹⁾. Однако практически, учитывая, что экспериментальные данные ($\text{Im } f(E)$, $\text{Re } f(E)$) определяются с неизбежными погрешностями (помехами), причем неодинаковыми при разных значениях E , соотношения, полученные в данной работе, могут иметь преимущества по сравнению с обычно используемыми.

Преимущества новых дисперсионных соотношений (мы имеем в виду особенно (8)) состоят в следующем:

1) Они позволяют использовать экспериментальные результаты с наибольшей эффективностью; так, например, используя данные по фазовому анализу ($\text{Re } f(E)$) в той области, где они надежно определены, и данные по полному сечению ($\text{Im } f(E)$) в других энергетических областях.

2) Изменяя E_1 и E_2 (или, общее, a_k, b_k), можно выяснить возможность нарушения дисперсионных соотношений за счет погрешностей (ошибок), связанных с экспериментальными определениями $\text{Im } f(E)$ и $\text{Re } f(E)$ в различных областях энергии E .

3) Сходимость интегралов при $|E| \rightarrow \infty$ и новых дисперсионных соотношениях по сравнению с обычно используемыми значительно быстрее (за счет множителя $\left[\prod_k (E - a_k)(E - b_k) \right]^{-1/2}$). Для обеспечения такой

же сходимости в обычных дисперсионных соотношениях требуется дополнительное знание появляющихся при этом внеинтегральных членов ⁽¹⁾.

Дисперсионное соотношение ⁽⁸⁾ особенно выделяется тем, что в нем интегрирование по нефизической области требует лишь знания $\text{Im } f(E)$, которая для π -мезон-нуклонного рассеяния известна, а интегрирование по полубесконечному промежутку $[E_2, \infty)$ также требует лишь знания $\text{Im } f(E)$, которая при достаточно большом E_2 хорошо аппроксимируется предположением о постоянстве полного сечения $\sigma(E)^*$.

Перейдем к обсуждению дополнительных соотношений (6), (7), (9), (10), полученных на основании (2), (4). Эти соотношения несут существенно новую по сравнению с обычно используемыми дисперсионными соотношениями информацию. Поскольку эти дополнительные соотношения являются необходимыми условиями аналитичности $f(E)$ и конечности $f(E)$ в точках деления a_k, b_k , а дисперсионные соотношения являются необходимыми и достаточными, ясно, что дополнительные соотношения

* В дисперсионном соотношении (5) (см. также ⁽³⁾) необходимо знание $\text{Re } f(E)$ при $E \rightarrow \infty$, что делает это соотношение мало пригодным практически.

для своей проверки требуют меньшего количества экспериментальных данных, чем дисперсионные соотношения.

Соотношение (6), очевидно, позволяет оценить поведение $\text{Ref}(E)$ в «нефизической» области $|E| > \mu$, зная $\text{Im}f(E)$ в физической области энергий $E > \mu$, т. е. используя лишь экспериментальные данные.

Соотношение (7) можно использовать с разных сторон. Во-первых, оно позволяет оценить поведение $\text{Im}f(E)$ в «нефизической» области $|E| > \mu$, если она там заранее неизвестна (например, в случае нуклон-нуклонного рассеяния), зная $\text{Ref}(E)$ в физической области энергий, т. е. зная экспериментальные результаты. Во-вторых, если мнимая часть $\text{Im}f(E)$ в «нефизической» области известна (например в случае π -мезон-нуклонного рассеяния), то соотношение (7) позволяет получить ограничения на поведение $\text{Ref}(E)$ в физической области энергий, т. е. получить дополнительное условие, которому должен удовлетворять фазовый анализ. В этом же случае соотношение (7) позволяет, в принципе независимым от обычных дисперсионных соотношений способом, определить константу π -мезон-нуклонного взаимодействия из экспериментальных данных, а именно только на основании фазового анализа ($\text{Ref}(E)$). Существенно подчеркнуть, что поскольку, как это уже отмечалось, дополнительные соотношения (и, в частности, (7)) являются необходимыми (а не необходимыми и достаточными) условиями аналитичности и конечности $f(E)$, то для определения из них константы взаимодействия в принципе требуется меньшая информация (меньшее количество экспериментальных данных) относительно амплитуды рассеяния $f(E)$, чем это необходимо для определения константы взаимодействия из дисперсионных соотношений.

Дополнительные соотношения (9), (10) с принципиальной точки зрения аналогичны уже разобранным соотношениям (6), (7). Их важнейшее практическое преимущество состоит в том, что в них всюду в полубесконечном интервале $[E_2, \infty)$ интегрируется $\text{Im}f(E)$, которая, в отличие от $\text{Ref}(E)$, при бесконечно больших энергиях (достаточно большие E_2) хорошо аппроксимируется предположением о постоянстве полного сечения $\sigma(E)$.

В заключение приношу благодарность акад. В. А. Фоку за обсуждение работы и внимание и проф. Б. Я. Левину за обсуждение математических вопросов.

Поступило
16IX1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, Б. В. Медведев, М. К. Поливанов, Вопросы теории дисперсионных соотношений, 1958. ² М. В. Келдыш, Л. И. Седов, ДАН, 16, № 7 (1937). ³ W. Gilbert, Phys. Rev., 108, 1078 (1957).

Т. М. МУЛЯРЧИК

**ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ШИРИН ЭМИССИЙ
 λ 6300 Å [O I] И λ 5198—5200 Å [N I] В ПОЛЯРНЫХ СИЯНИЯХ***(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 11 VII 1959)*

В течение зимы 1958—1959 гг. на станции Института физики атмосферы АН СССР в Лопарской производились интерферометрические измерения ширины запрещенных эмиссий полярных сияний: λ 6300 Å [O I] и λ 5198—5200 Å [N I].

Применялась установка с интерферометром Фабри — Перо. Отдельные эмиссии выделялись интерференционными фильтрами с полосами пропускания 80—100 Å. При съемке красной кислородной линии использовались кварцевые промежуточные кольца толщиной 8 и 10 мм. Светосила установки была равна 1 : 3, фокусное расстояние объектива составляло 150 мм, коэффициент отражения диэлектрических покрытий 95%. При съемке эмиссии λ 5200 Å использовалось инварное промежуточное кольцо толщиной 8 мм. Светосила установки составляла 1 : 1,3 ($f = 65$ мм). Коэффициент отражения 85%.

Интерферометр помещался в герметичную камеру. Изменение окружающей температуры в течение ночи доходило до 20°, поэтому оказалось необходимым применить двойное термостатирование: герметичная камера с интерферометром была помещена в теплоизолированный ящик, в котором температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$, сама же камера с помощью водяного термостата ТС-15 термостатировалась с точностью $\pm 0,05^\circ$.

Для контроля юстировки до начала съемки и после ее окончания делались снимки интерференционных колец криптоновой газоразрядной трубки. Кроме того, несколько раз в течение экспозиции на тот же кадр, что и линия сияния, впечатывалась желтая или зеленая линия криптона для определения инструментального контура. В случае фотографирования эмиссии азота λ 5200 Å инструментальный контур определялся по контуру линии λ 5577 Å, которая фотографировалась в крыле интерференционного фильтра, центрированного на λ 5200 Å. Красная кислородная линия фотографировалась на пленке Дн, очувствленной предварительной подсветкой, эмиссия λ 5200 Å — на пластинках Kodak 0-а-D.

На рис. 1 и 2 приведены фотографии интерференционных колец линии λ 6300 Å [O I] и желтой линии криптона. На рис. 3 приведен фотометрический разрез внутреннего кольца 6300 Å.

Ширина исследуемых линий полностью определяется эффектом Доплера, так как уширением вследствие столкновений в условиях верхней атмосферы можно пренебречь. Поэтому измерение ширины спектральных линий дает возможность судить о температуре в области свечения. Однако определение кинетической температуры по ширине спектральных линий возможно лишь, если излучающие атомы сохраняют максвелловское распределение скоростей. При некоторых механизмах возбуждения (флуоресценция, электронный удар) кинетическая энергия частиц практически не

меняется. В этих случаях температура, определенная по ширине спектральной линии, совпадает с кинетической температурой в области свечения.

Если возбуждение происходит в результате диссоциации, диссоциативной рекомбинации, перезарядки и др., то оно может сопровождаться

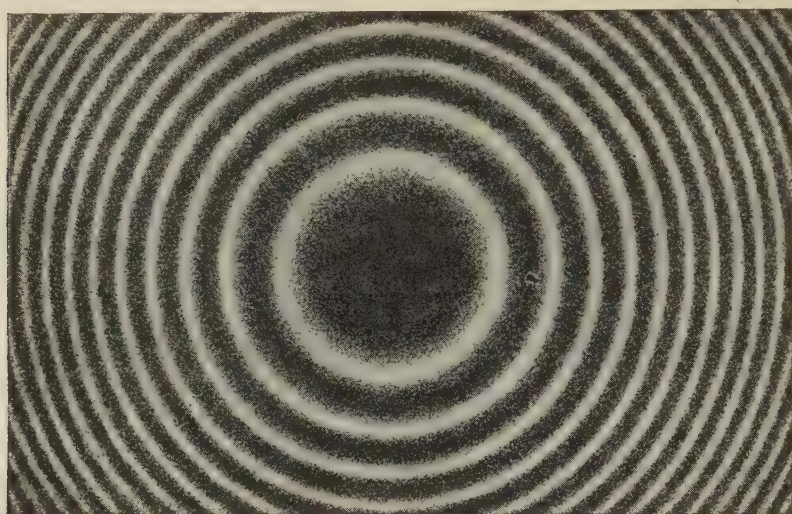


Рис. 1. Интерференционные кольца λ 6300 Å [OI]. Снимок получен во время красного сияния «типа А» с экспозицией 1 час

изменением кинетической энергии возбужденных атомов. В таком случае температура, определенная по ширине линий, может заметно отличаться от кинетической температуры среды. Однако, если атом, находясь в возбуж-

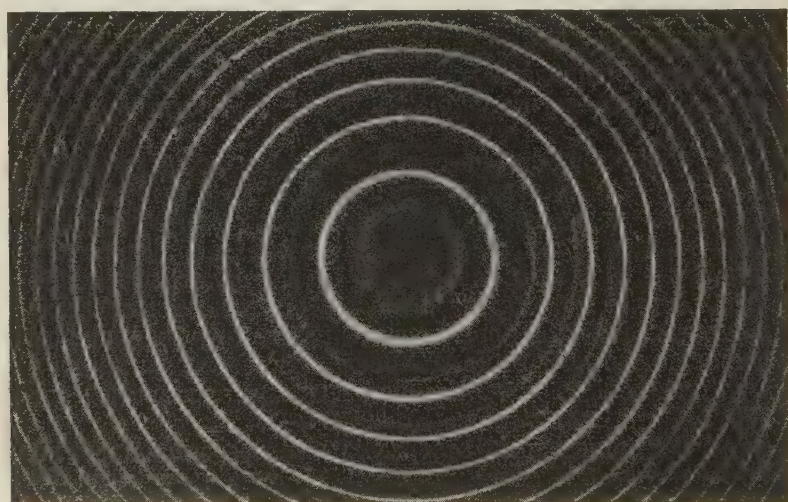


Рис. 2. Интерференционные кольца желтой линии криптона

денном состоянии, успеет испытать несколько соударений, то максвелловское распределение скоростей будет восстановлено и надежность определения температуры не будет зависеть от механизма возбуждения. Поэтому для определения температуры верхней атмосферы (особенно на большой высоте) наиболее удобны запрещенные эмиссии.

Можно оценить, что время установления максвелловского распределения для нейтральных атомов на высоте 150 км менее 1 сек., на высоте 300 км менее 100 сек. и на высоте 600 км менее 10^5 сек. Отсюда видно, что по линии $\lambda 5577 \text{ \AA}$ [OI] измерение температуры имеет смысл по крайней мере на высоте 150 км, по линии $\lambda 6300 \text{ \AA}$ [OI] до 300 км, по эмиссии $\lambda 5200 \text{ \AA}$ [N II] до 600 км.

Так как наиболее вероятным механизмом возбуждения $\lambda 6300 \text{ \AA}$ [OI] и $\lambda 5200 \text{ \AA}$ [N II] является электронный удар (¹, ²), то, по-видимому, температуры, измеренные по ширине этих эмиссий, совпадают с кинетической температурой на всех интересующих нас высотах.

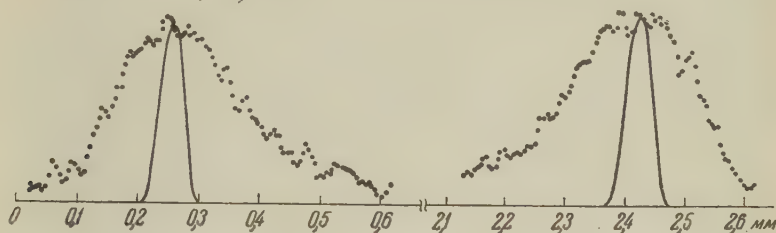


Рис. 3. Фотометрический разрез внутреннего кольца $\lambda 6300 \text{ \AA}$. Измерения производились на микрофотометре МФ-2. Кажущаяся асимметрия контура является следствием переменной дисперсии. Для сравнения приведен контур желтой линии криптона (сплошная линия)

Принципиальным недостатком интерферометрического метода определения температуры верхней атмосферы является неуверенность в высоте излучающего слоя. Высота резко очерченных форм полярных сияний (в основном линии $\lambda 5577 \text{ \AA}$) может быть измерена базисной съемкой, но при почти однородном диффузном свечении эмиссий $\lambda 6300 \text{ \AA}$ и $\lambda 5198\text{--}5200 \text{ \AA}$ определить таким образом высоту свечения весьма трудно. Подобные одновременные определения на станции в Лопарской пока не проводились. Поэтому в настоящее время возможны лишь приближенные оценки высоты, в которой температура измерена интерферометрически. Как показал Чемберлен (³), есть основания считать, что высота свечения эмиссии $\lambda 6300 \text{ \AA}$ в ночном небе составляет около 250—300 км. Интерферометрические снимки красной линии в сияниях относятся к высотным сияниям: красным пятнам, красным лучам, которые обычно расположены на высотах не ниже 200 км (⁴). Сделать оценку высоты эмиссии $\lambda 5200 \text{ \AA}$ в полярных сияниях очень трудно. Учитывая исключительно малую вероятность перехода (равную $106 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$) (⁵) и корреляцию интенсивности $\lambda 5200 \text{ \AA}$ с интенсивностью красной кислородной эмиссии, можно заключить, что высота свечения $\lambda 5200 \text{ \AA}$ вряд ли меньше 300 км.

Не все фотометрические разрезы колец $\lambda 6300 \text{ \AA}$ могут быть представлены простым доплеровским контуром. По-видимому, отклонение от доплеровского контура объясняется наложением свечения слоев с разными температурами.

Температуры, определенные по ширине красной линии, заключены между 1200 и 3400 К. Точность определения во всех случаях $\pm 15\%$. Изменения в условиях почти невозмущенного ночного неба по трем снимкам составляют 1230; 1120 и 1280° К. Таким образом, средняя температура равна $1210 \pm 50^\circ \text{ К}$. Это значение лучше согласуется с принятой высотой свечения красной линии, чем $T < 450\text{--}550^\circ \text{ К}$, измеренная Дюфе (⁶).

В сияниях наблюдается тенденция к повышению температуры с увеличением яркости свечения. В сияниях типа А получена температура около 1500° К при интенсивности линии $\lambda 6300 \text{ \AA}$ 2—5 килорэлей и 1700—2000° К при интенсивности 5—15 килорэлей. Во время исключительно сильного красного сияния типа А 17—18 XII 1958 г., когда одновременно электрофотометрическими измерениями Н. В. Джорджии

интенсивность $\lambda 6300 \text{ \AA}$ превышала 80 килорэлей, зарегистрирована температура 3400°K .

Два снимка интерференционных колец запрещенного дублета атомарного азота $\lambda 5198 - 5200 \text{ \AA}$ получено во время высотных красных сияний типа А 27—28 III и 28—29 III 1959 г. с экспозициями 4 и 5 час. На спектрографе СП-48 в эти ночи получены типичные «атомные» спектры

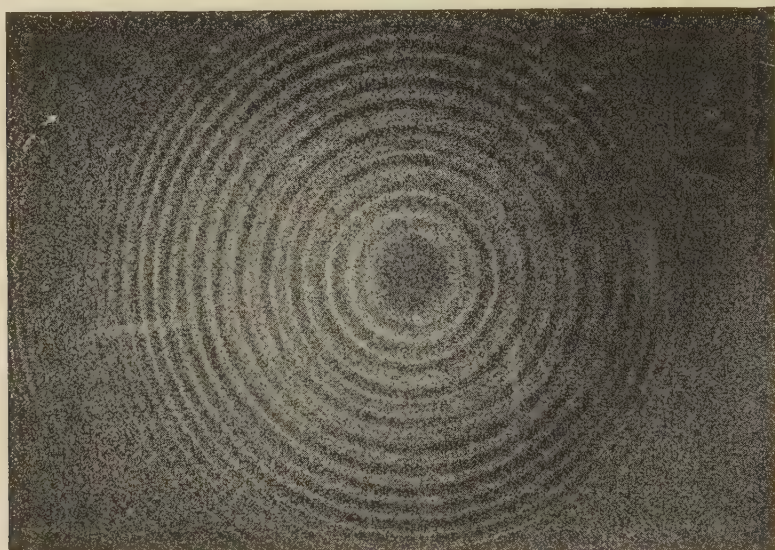


Рис. 4. Снимок запрещенного дублета азота $\lambda 5198 - 5200 \text{ \AA}$. Первое кольцо, считая от центра системы, принадлежит $\lambda 5198 \text{ \AA}$, второе $\lambda 5200 \text{ \AA}$, третье $\lambda 5577 \text{ \AA}$ [01]

(?) с резко ослабленным излучением полос 1NGN_2^+ , причем полоса (0—3) $1\text{NGN}_2^+ \lambda 5228 \text{ \AA}$ значительно слабее $\lambda 5200 \text{ \AA}$. На обоих снимках (см. рис. 4) видны интерференционные кольца $\lambda 5577, 5200$ и 5198 \AA , причем линия $\lambda 5577 \text{ \AA}$ сильно ослаблена в крыле кривой пропускания интерференционного фильтра. Измерения длин волн подтверждают отождествление наблюдавшейся эмиссии с запрещенным дублетом азота. Измеренное отношение интенсивностей компонент дублета $\lambda 5198 - 5200 \text{ \AA}$ составляет $I_{5200}/I_{5198} = 1,7 \pm 0,1$. Температуры, определенные по ширине $\lambda 5200 \text{ \AA}$, составляют $1850 \pm 250^\circ \text{K}$ для первого снимка и $2000 \pm 300^\circ \text{K}$ для второго.

Институт физики атмосферы
Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. J. Seaton, J. Atmosph. Terr. Phys., 4, 306 (1954). ² R. A. Dunkan, Planet. Space Sci. Pergamon Press, 1, 112 (1959). ³ J. W. Chamberlain, Ap. J. 127, 54 (1958). ⁴ C. Störmer, The Polar Aurora, 1955, p. 109. ⁵ R. H. Garstang, M. N., 111, 115 (1951); Ap. J., 115, 506 (1952). ⁶ J. Cabannes, J. Du Fay. The airglow and the aurorae, London—N. Y., 1955, p. 73. ⁷ Ю. И. Гальперин, Сборн. Спектральные, электрофотометрические и радиолокационные исследования полярных сияний и свечения ночного неба, № 1, 1959, стр. 7.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. М. КОРБУТ, С. Я. ВЕЙЛЕР и В. И. ЛИХТМАН

**ЗНАЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
И ОБЪЕМНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНЫХ СЛОЕВ
ПРИ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 IX 1959)

В работах нашей лаборатории (¹⁻⁴) было показано, что при глубоком пластическом деформировании в присутствии поверхностно-активных жидких смазочных сред имеет место так называемое адсорбционное пластифицирование металла в тончайшем поверхностном слое. Эффект пластифицирования, вызванный адсорбцией поверхностно-активных компонентов смазки, характеризуется значительным уменьшением напряжения среза тончайшего поверхностного слоя обрабатываемого металла.

Наличие пластифицированного слоя способствует выравниванию течения металла в объеме, снижает работу деформации и повышает способность металла к обработке давлением; при этом дополнительная сдвиговая деформация (³), обусловленная трением, локализуется в этом пластифицированном слое.

Ту же роль, что и пластифицированный слой, может играть твердая, но достаточно пластичная смазочная пленка, наносимая на поверхность обрабатываемого металла, напряжение среза в которой значительно ниже, чем в основном металле.

Для исследования смазочного действия твердых и жидких модельных смазок в данной работе был использован ранее разработанный в нашей лаборатории метод, основанный на разделении общего тангенциального усилия деформации (силы тяги при волочении) на две части: а) усилие, необходимое для объемного деформирования металла $P_m \Delta S$, и б) усилие, требуемое для преодоления трения — сопротивления срезам в поверхностном слое τS_k . Первая составляющая общего усилия деформации зависит от механических свойств металла, вторая — от механических свойств поверхностного слоя, в котором локализуется трение. Такое разделение усилий достигается волочением полосы металла в свободно вращающихся и стационарно укрепленных валках (⁴).

Общее усилие волочения при этом рассчитывается по уравнению

$$F = P_m \Delta S + \tau S_k,$$

где ΔS — уменьшение сечения образца при волочении, S_k — контактная поверхность между инструментом и образцом.

В табл. 1 приведены результаты по измерению τ в различных средах при волочении алюминиевых прутков. Значение P_m для алюминия бралось при этом из работы (¹).

Из таблицы видно, что вода в твердом состоянии (-20°) обладает более высокими смазочными свойствами для алюминия, чем в жидком.

Напряжение среза τ (в мГ/мм²) при волочении алюминиевых образцов в различных жидких и твердых смазках и при разных степенях деформации

Смазка	Т-ра, °C	Степень деформации ϵ , %					
		7,0	11,4	15,2	24,4	31,9	36,0
Вода (т. пл. 0°)	—20	5,7	5,8	Обрыв			
	+20	8,5	Обрыв				
Октан (т. пл. —57°)	+20	10,7	Обрыв				
Додекан (т. пл. —9,7°)	—20	1,1	0,9	0,6	0,5	0,4	Обрыв
	+20	8,8	Обрыв				
Парафин (т. пл. +54°)	—15	1,8	—	1,0	0,8	0,6	Обрыв
	+20	1,0	—	0,4	0,3	0,3	
	+60	9,6	Обрыв				
Октиловый спирт (т. пл. —14°)	—20	1,6	—	1,0	0,8	0,4	0,4
	+20	2,0	—	0,7	0,5	0,4	0,4
Олеиловый спирт (т. пл. +15°)	—15	1,4	—	0,5	0,4	0,2	0,2
	+20	1,2	—	0,5	0,4	—	0,3
Цетиловый спирт (т. пл. +49,5°)	—15	1,6	—	1,0	0,7	—	—
	+20	1,0	—	0,6	0,3	0,2	0,2
	+60	1,9	1,0	0,6	0,7		
	+100	3,6	2,6	2,1	1,2		
Пеларгоновая кислота (т. пл. +12,5°)	—20	1,3	—	0,7	0,5	0,5	—
	+20	1,2	—	0,6	0,4	—	—
Олеиновая кислота (т. пл. +16°)	—15	0,6	—	0,3	0,3	0,2	0,1
	+20	1,1	—	0,5	0,2	0,2	0,1
Стеариновая кислота (т. пл. +69,4°)	—15	2,1	—	1,1	0,8	0,7	
	+20	1,6	—	0,9	0,6	0,5	0,3
	+70	1,0	—	0,3	0,1	0,04	—
	+100	0,7	—	0,1	0,01	0,01	—

Чистые углеводороды — октан и додекан при 20° являются инактивными смазками и при волочении выдавливаются. Замораживание додекана сообщает ему высокие смазочные свойства (τ при степени деформации — вытяжке $\epsilon = 7\%$ снижается в 8 раз) и максимально возможная степень деформации увеличивается при этом с 7 до 31,9%.

Парафин проявляет оптимальные смазочные свойства при 20°. Понижение температуры (—15°) приводит к увеличению τ , что связано с полиморф-

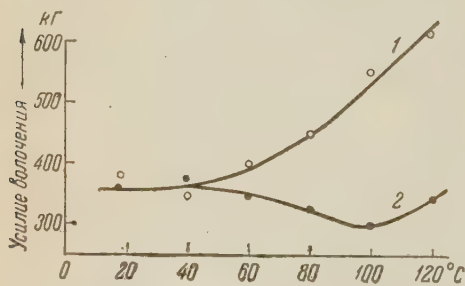


Рис. 1. Влияние температуры на усилие волочения меди с цетиловым спиртом (1) и стеариновой кислотой (2). Степень деформации $\epsilon = 11,4\%$

ным превращением парафина, характеризующимся более высоким напряжением среза. При плавлении парафина смазочные свойства его резко ухудшаются (τ увеличивается в 10 раз) в связи с тем, что жидкий парафин является неактивной средой для металла.

Спирты являются активными смазками при +20° и —20°, т. е. как в жидком, так и в твердом состоянии. В первом случае это происходит вследствие пластифицирования металла в тонком слое, а во втором благодаря замораживанию смазки, вследствие чего сдвиг осуществля-

ется в слое твердой смазки. При повышении температуры до 60—100° сопротивление сдвигу увеличивается вследствие падения адсорбционной активности спиртов при этой температуре.

Подобное явление не имеет места при применении жирных кислот, смазочные свойства которых при 70—100° повышаются за счет химического взаимодействия с металлом.

Влияние температуры на усилие волочения меди при смазывании цетиловым спиртом и стеариновой кислотой показано на рис. 1. Из этого рисунка видно, что при температуре плавления смазочные свойства цетилового спирта ухудшаются, а стеариновой кислоты — несколько улучшаются.

Сравнивая объемно-механические и смазочные свойства сред, видим, что замораживание приводит к увеличению сопротивления сдвигу в объеме смазки θ (табл. 2), и наряду с этим к повышению τ (табл. 1).

Таким образом, в случае отсутствия химического взаимодействия имеется соответствие между τ и θ . Однако эти величины не идентичны, так как на величину τ влияют не только объемные свойства вещества смазки, но и условия, в которых эти смазки работают (степень деформации и характер напряженного состояния), и химическое сродство смазки к обрабатываемому металлу, т. е. условия формирования смазочного слоя.

Учитывая то обстоятельство, что при холодной обработке давлением широко применяются минеральные масла, активированные добавками поверхностно-активных веществ, представлялось интересным исследовать влияние концентрации последних при различных температурах на условия волочения. В результате этих исследований оказалось, что трансформаторное масло при —15° и это же масло с добавкой олеиновой кислоты в количестве 20% при +20° оказывают одинаковое смазочное действие. Подобными свойствами при +20° обладают также продукты окисления парафина, инертные вещества и др.

Институт физической химии,
Академии наук СССР

Поступило
17 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, ДАН, 116, № 3 (1957).
- ² В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954.
- ³ С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, ЖТФ, 28, № 9 (1958).
- ⁴ С. Я. Вейлер, В. И. Лихтман, ДАН, 114, № 6 (1957).
- ⁵ В. М. Корбут, ДАН, 124, № 1 (1959).

Таблица 2

Изменение сопротивления сдвигу*
в объеме смазки θ в зависимости
от температуры

Смазка	Т-ра, °С	Сопротив- ление сдвигу θ , кг/мм ²
Парафин	—50	0,3
	+20	0,1
Цетиловый спирт	—50	0,1
	+20	0,05
Стеариновая кислота	—50	0,4
	+20	0,1

* Сопротивление сдвигу измерялось методом смещения в осевом направлении цилиндра с нарезкой, погруженного в объем смазки.

Б. М. СТРУНИН

О НЕОДНОРОДНОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 VII 1959)

1. Рядом работ (¹⁻⁴) установлено, что пластическая деформация при растяжении распространяется по напрягаемому объему крайне неравномерно. Неравномерность начала и продолжения пластической деформации является следствием неоднородности реальных поликристаллических материалов по составу и строению. Изучение неоднородности пластической деформации и ее изменения в ходе процесса деформирования позволяет судить о том, как складывается средняя деформация макрообъема из деформаций составляющих его элементов, о характере начала и распространения пластической деформации по напрягаемому объему, о зарождении разрушения, которое подготавливается предшествующей пластической деформацией.

В настоящем исследовании, так же как в (^{2, 3}), по длине растягиваемого образца на расстоянии l_0 друг от друга ставятся по прямой отпечатки алмазной пирамидой; деформация участков образца оценивается по изменению расстояния между отпечатками. Разделим участки образца на объемы Ω , а те в свою очередь на элементы ω (⁵), обозначим через $\delta(l_0, \epsilon)$, $\delta(\Omega, \epsilon)$, $\delta(\omega, \epsilon)$ относительные удлинения фиксированных участка длины l_0 , объема Ω и объема ω , соответственно, при средней относительной деформации ϵ всего образца. Имеют место равенства

$$\epsilon = \frac{l_0}{L_0} \sum \delta(l_0, \epsilon); \quad \delta(l_0, \epsilon) = \frac{l(\Omega)}{l_0} \sum \delta(\Omega, \epsilon); \quad \delta(\Omega, \epsilon) = \frac{l(\omega)}{l(\Omega)} \sum \delta(\omega, \epsilon), \quad (1)$$

где L_0 — длина рабочей части образца; $l(\Omega)$ и $l(\omega)$ — средние линейные размеры объемов Ω и ω ; суммирование производится соответственно по участкам l_0 , составляющим L_0 ; объемам Ω , составляющим фиксированный участок l_0 , и элементам ω , составляющим фиксированный объем Ω . Из (1) следует

$$\delta(l_0, \epsilon) = \frac{l(\omega)}{l_0} \sum \delta(\omega, \epsilon), \quad (2)$$

где суммирование распространяется на элементы ω , составляющие фиксированный участок l_0 .

В силу неоднородности состава и строения реального материала в различных микрообъемах ω , а также многочисленных других факторов влияющих на поведение фиксированного элемента ω в ходе деформации значение $\delta(\omega, \epsilon)$ будет случайной величиной. Предположим, что при всех ϵ существует дисперсия $D^2\delta(\omega, \epsilon)$ случайной величины $\delta(\omega, \epsilon)$ и примем величину $D^2\delta(\omega, \epsilon)$ как количественную характеристику степени неоднородности деформации внутри объема Ω (микрон неоднородности). Из равенства (2) следует, что $\delta(l_0, \epsilon)$ также является случайной величиной. Если $l_0/l(\omega)$ достаточно велико, то в предположении независи-

мости слагаемых в правой части (2), в силу классической предельной теоремы ⁽⁶⁾, получаем, что с увеличением $l_0/l(\omega)$ плотности распределения случайной величины $\delta(l_0, \epsilon)$ стремится к плотности нормального распределения. Таким образом, для количественной оценки степени неоднородности деформаций на различных участках длины l_0 (макронеоднородности) наиболее целесообразно принять величину дисперсии $D^2\delta(l_0, \epsilon)$, так как она вместе со средним $M\delta(l_0, \epsilon) = \epsilon$ полностью определяет нормальное распределение. Если слагаемые правой части (2) независимы, имеет место равенство ⁽⁷⁾

$$D^2\delta(l_0, \epsilon) = \frac{l(\omega)}{l_0} D^2\delta(\omega, \epsilon). \quad (3)$$

Таким образом, при одной и той же микронеоднородности деформаций (фиксированное значение $D^2\delta(\omega, \epsilon)$) наблюдаемая величина макронеоднородности $D^2\delta(l_0, \epsilon)$ зависит от величины базы l_0 — чем больше отношение $l_0/l(\omega)$, т. е. чем больше осреднение, тем меньше будет величина $D^2\delta(l_0, \epsilon)$.

Элемент ω , согласно определению, представляет собой объем, находящийся в однородном деформированном состоянии вплоть до разрушения. Такие объемы реализуются в поликристаллических металлах в виде некоторой доли блока в кристаллите ⁽⁸⁾.

Из (3) следует, что наблюдаемая степень неоднородности при фиксированной величине базы l_0 растет с увеличением $l(\omega)$, т. е. чем больше размеры блока, тем неоднороднее течет металл.

Каждый испытываемый образец является выборкой $n = L_0/l_0$ участков длиной l_0 , и результаты измерений дают при остаточном удлинении ϵ всего образца n значений случайной величины $\delta(l_0, \epsilon)$. Эмпирически определяемой, состоятельной и несмещенной оценкой $D\delta(l_0, \epsilon)$ служит ⁽⁷⁾ среднее квадратическое отклонение

$$g(l_0, \epsilon) = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\epsilon_i - \epsilon)^2 \right]^{1/2},$$

где ϵ_i — относительное удлинение i -го участка, ϵ — удлинение всего образца.

2. Для экспериментальной проверки зависимости (3) нами было произведено исследование неоднородности пластической деформации на базах $l_0 = 0,2; 0,4; 2; 5$ и 10 мм. В качестве материала для образцов был взят сплав АМГ-6 (6,34% Mg; 0,50% Mn; 0,28% Fe; 0,17% Si; 0,13% Ti; остальное Al).

Образцы были вырезаны из прессованной полосы и отожжены, средняя величина зерна в образцах $0,010$ мм. Для исследования на базах $2; 5$ и 10 мм были взяты образцы с $d = 10 \pm 0,005$ и расчетной длиной 200 мм, поверхность образцов полировалась шкуркой с пастой ГОИ. На образец наносились отпечатки алмазной пирамидой на приборе Викерса с нагрузкой 1 кГ. Участки между отпечатками длиной 5 мм находились внутри участков длиной 10 мм, участки длиной 2 мм находились внутри участков длиной 5 мм, расстояния между отпечатками выдерживались с точностью до $0,1$ мм и замечались до и после растяжения на горизонтальном компараторе ИЗА-2 с точностью до $0,001$ мм. Растяжение производилось на машине с гидравлическим приводом со скоростью $0,5$ мм/мин. Для исследования неоднородности пластической деформации на базах $0,2$ и $0,4$ мм были изготовлены микрообразцы размерами $(0,8 \pm 0,01) \times 2,5 \times 10$. Поверхность образцов сначала шлифовалась на тонкой шкурке и затем подвергалась электрополировке. Отпечатки ставились на приборе ПМТ-3 алмазной пирамидкой с нагрузкой 20 Г; участки длиной $0,2$ мм располагались внутри участков длиной $0,4$ мм, расстояние между отпечатками задавалось с помощью микровинта микрометрического прибора с точностью до $0,01$ мм и измерялось до и после растяжения

на микроскопе МИМ-7 с помощью окуляра микрометра с точностью до 0,0002 мм. Образец растягивался на микромашины ВИАМ⁽⁹⁾ со скоростью 0,5 мм/мин. По результатам измерений определялась средняя относительная деформация $\epsilon = \Delta L/L_0$ всего образца и относительные удлинения $\epsilon_i =$

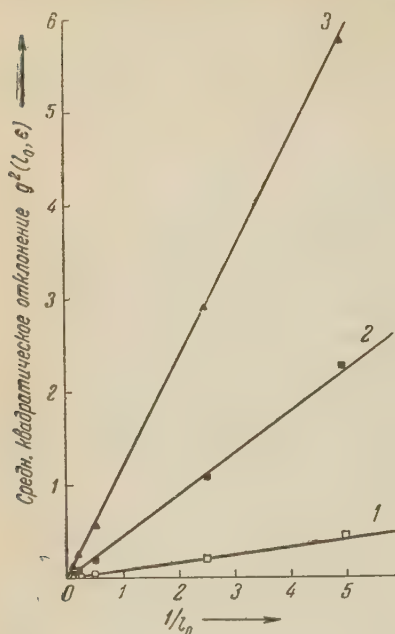


Рис. 1

$= \Delta l_i/l_i^0$ на участках образца, в наших опытах на всех базах $i = 1, 2, \dots, 20$. По вычисленным значениям ϵ_i и ϵ определялась величина $g(l_0, \epsilon)$ для $l_0 = 0,2; 0,4; 2; 5$ и 10 мм.

Если величина $g^2(l_0, -\epsilon)$ достаточно близка к $D^2\delta(l_0, \epsilon)$, из (3) с соответствующей точностью следует

$$g^2(l_0, \epsilon) = \frac{l(\omega) D^2\delta(\omega, \epsilon)}{l_0}. \quad (4)$$

Числитель правой части (4) не зависит от l_0 ; таким образом, при фиксированных $l(\omega)$ и ϵ получаем

$$g^2(l_0, \epsilon) = \text{const} / l_0. \quad (5)$$

На рис. 1 нанесена зависимость (5) для $\epsilon = 2,3\%$ (1), $\epsilon = 8,4\%$ (2) и $\epsilon = 12,0\%$ (3). Мы видим, что полученные из опыта значения $g^2(l_0, \epsilon)$ для различных баз при фиксированном ϵ ложатся на рассчитанную прямую (5).

Экспериментальное исследование влияния величины базы нацарапанной сетки на форму полигона частот пластической

деформации ячеек при фиксированном интервале группировки⁽¹⁰⁾, проведенное на алюминии (99,99%), также подтвердило выведенную нами зависимость (5).

Подтверждено также положение о том, что при увеличении $l_0/l(\omega)$ полигон частот стремится к плотности нормального распределения. Автор⁽¹⁰⁾ экспериментально установил известный в математической статистике^(11,12) факт о том, что для фиксированной близости полигона частот к кривой плотности нормального распределения интервал группировки должен быть тем шире, чем больше дисперсия наблюдаемой случайной величины.

3. Фиксированная степень неоднородности деформаций при определенной средней деформации складывается, в зависимости от величины действующего напряжения и условий нагружения, в результате конкуренции двух процессов: а) локализации деформации и местного упрочнения (приводит к увеличению $g(l_0, \epsilon)$), б) уменьшения неоднородности напряженного состояния вследствие срезания пиков и уменьшения градиентов напряжений пластической деформацией, выравнивания величины деформации у различных элементов объема (приводит к уменьшению $g(l_0, \epsilon)$). На рис. 2, 1 представлена зависимость $g(0,4; \epsilon)$, показывающая, как меняется степень неоднородности деформаций по длине на базе $l_0 = 0,4$ мм по мере роста средней относительной деформации ϵ всего образца для сплава АМГ 6 в отожженном состоянии. Мы видим, что степень неоднородности деформаций снача

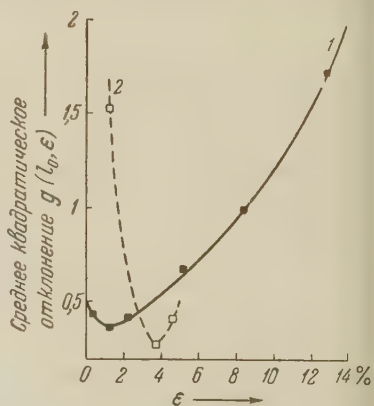


Рис. 2

да уменьшается, что свидетельствует о преобладании процесса (б); затем начинает преобладать процесс а), что приводит к постепенному увеличению неоднородности деформированного состояния в различных элементах несущего объема вплоть до разрушения. По данным фиг. 3 работы (2) были найдены значения $g(10; 1,29)$, $g(10; 3,71)$ и $g(10; 4,55)$ для армо-железа, они приведены на рис. 2, 2. Мы видим, что экспериментальные точки для армо-железа ложатся на кривую 2, вид которой аналогичен виду кривой 1.

Поступило
17 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. О. Пашков, ЖТФ, 19, 391 (1949). ² И. А. Одинг, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 96 (1953). ³ W. Boas, M. E. Hargreaves, Proc. Roy. Soc., A, 193, № 1032 (1948). ⁴ В. Б. Чечулин, Физ. мет. и металловед., 1, 251 (1955). ⁵ Б. М. Струнин, ДАН, 125, 790 (1959). ⁶ Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, М., 1954. ⁷ Г. Крамер, Математические методы статистики, 1948. ⁸ Б. М. Ровинский, Л. М. Рыбакова, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 87 (1951); ЖТФ, 24, 1069 (1954); Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1483 (1952). ⁹ И. М. Ройтман, Я. Б. Фридман, Микромеханический метод испытания металлов, 1950. ¹⁰ Ф. П. Рыбалко, Изв. Высш. учебн. зав., Физика, № 1, 6 (1959). ¹¹ И. В. Дуайн-Барковский, Н. В. Смирнов, Теория вероятностей и математическая статистика в технике, М., 1955. ¹² А. Хальд, Математическая статистика с техническими приложениями, М., 1956.

Академик АН ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ, Э. Ю. ГУДРИНИЕЦЕ,
А. К. АРЕН и Б. Э. АРЕН

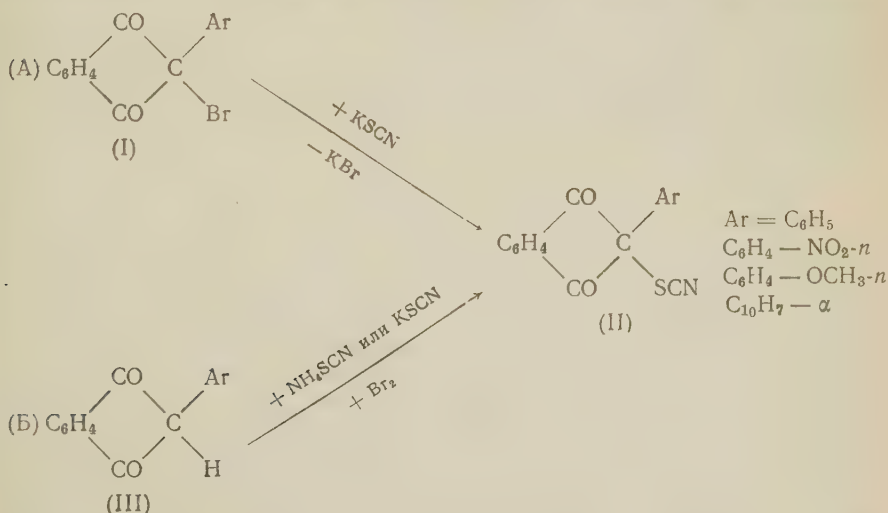
РОДАНИРОВАНИЕ 2-АРИЛИНДАНДИОНОВ-1,3

Роданистые соединения часто используют в качестве промежуточных продуктов для получения многих серусодержащих производных, например: меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, сульфокислот и других соединений (1-4). Но многие роданистые производные имеют значение и как таковые: обладают физиологическим действием — понижают кровяное давление (5, 6), действуют бактериостатически (7), применяются как инсектициды, в производстве красителей и при вулканизации каучука (8).

Роданистые производные β-дикетонов изучены очень мало, а роданиндандионы совершенно неизвестны. Так как галогенирование, нитрование, сульфирование индандионов-1,3 в общем идет легко, то было интересно провести и их роданирование. О роданировании соединений по активной метиленовой группе в литературе уже имеются некоторые данные (9, 10).

Как известно, 2-фенилиндандион-1,3 является активным антикоагулянтом крови и применяется в Советском Союзе под названием «фенилин». Оказалось, что активными антикоагулянтами крови являются также 2-хлор-, 2-бром-, 2-нитро- и 2-оксиметилфенилиндандионы-1,3 (11). Поэтому было важно установить влияние роданистой группы на антикоагуляционное действие фенилина.

2-Родан-2-фенилиндандион-1,3 (II) нами приготовлен двумя способами: обменной реакцией 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 (I Ar = C₆H₅) с роданидом калия и прямым роданированием 2-фенилиндандиона-1,3 (III Ar = C₆H₅) роданидом калия или аммония и бромом. Последняя реакция хорошо проходит при +2° в метаноле или при 20° в ледяной уксусной кислоте.



Наилучшие результаты получаются обменной реакцией по схеме А, а также прямым роданированием в метаноле по схеме Б. Недостаток по-

следнего метода единственно лишь в том, что индандионы-1,3 мало растворяются в метаноле. При роданировании в ледяной уксусной кислоте выходы не так постоянны, иногда замечается образование желтых побочных продуктов.

2-Родан-2-арилиндандионы представляют собой белые или слегка желтоватые кристаллические вещества. В кислой среде постоянны, при действии щелочей отщепляют роданистую группу с образованием енольных солей соответствующих арилиндандионов. По предварительным исследованиям, проведенным М. Н. Коптеловой, 2-родан-2-фенилиндандион-1,3 в качестве антикоагулянта крови активнее самого 2-фенилиндандиона-1,3.

Экспериментальная часть

2-Родан-2-фенилиндандион-1,3 (II Ag = C_6H_5). а) К теплomu раствору 5 г (0,0166 моля) 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 в 20 мл абс. этанола прибавляют 1,8 г (0,0185 моля) роданида калия в 20 мл метанола. Уже при смешивании обоих теплых растворов выпадает белый кристаллический осадок. Нагревают на водяной бане 30 мин., затем дают охладиться, отделяют осадок и промывают его водой. Выход 4,5 г (98%) 2-родан-2-фенилиндандиона-1,3, т. пл. 123—124°. После кристаллизации из метанола или ледяной уксусной кислоты получено 3,9 г (85%) белых кристаллов. Т. пл. 124—126°.

	Найдено %:	N 5,06
$C_{16}H_9O_2SN$.	Вычислено %:	N 5,02

б) 7 г (0,0315 моля) 2-фенилиндандиона-1,3 и 5,75 г (0,0755 моля) роданида аммония растворяют при нагревании в 1100 мл метанола, раствор охлаждают до +2° и в течение 30 мин. прибавляют к нему раствор 1,93 мл брома (0,0377 моля) в 25 мл метанола, насыщенного бромидом аммония. Во время реакции красный цвет раствора меняется на желто-розовый. К концу реакции раствор постепенно разбавляют водой. Выход 8,4 г (95,5%) 2-родан-2-фенилиндандиона-1,3, после кристаллизации из метанола 7,4 г (84%). Т. пл. 125—126°.

	Найдено %:	N 4,74
$C_{16}H_9O_2SN$.	Вычислено %:	N 5,02

в) 1 г (0,045 моля) 2-фенилиндандиона-1,3 и 0,82 г (0,0108 моля) роданида аммония или 1 г роданида калия растворяют при нагревании в 100 мл ледяной уксусной кислоты, раствор охлаждают до 20° и в течение 30 мин. прибавляют раствор 0,28 мл (0,0054 моля) брома в 15 мл ледяной уксусной кислоты. К концу реакции красный раствор почти обесцвечивается. При постепенном разбавлении раствора водой выпадает 2-родан-2-фенилиндандион-1,3. Выход 1,0—1,15 г (87—92%), т. пл. 123—124°, после кристаллизации из метанола 0,9—1,05 г (72—84%), т. пл. 124—126°.

	Найдено %:	N 4,82
$C_{16}H_9O_2SN$.	Вычислено %:	N 5,02

2-Родан-2-фенилиндандион-1,3 растворяется в ацетоне, при нагревании растворяется в метаноле, этаноле, ледяной уксусной кислоте, трудно растворяется в эфире, не растворяется в воде. В едком натре растворяется красным окрашиванием; из раствора выпадает натриевая соль 2-фенилиндандиона-1,3. Та же соль образуется в качестве главного продукта и при обработке спиртовой щелочью, но вместе с тем образуется в небольшом количестве желтое вещество с запахом меркаптанов. При нагревании в абс. этаноле с сухим едким натром образуется главным образом это желтое вещество.

В концентрированной серной кислоте 2-родан-2-фенилиндандион-1,3 растворяется с желтоватым окрашиванием, затем появляется скоропреходящее фиолетовое окрашивание и раствор темнеет. При разбавлении водой

падает новое вещество с прежним содержанием азота. При нагревании концентрированной соляной кислотой 2-родан-2-фенилиндандион-1,3 не меняется.

2-Р о д а н-2-*n*-н и т р о ф е н и л и н д а н д и о н-1,3 (II Ag = C₆H₄ — NO₂-*n*) а) К раствору 1,2 г (0,0035 моля) 2-бром-2-*n*-нитрофенилиндандиона-1,3 в 10 мл диоксана прибавляют раствор 0,4 г (0,0041 моля) роданида калия в 10 мл смеси диоксана с метанолом (1 : 1) и кипятят 20 мин. После разбавления водой выпадает 0,8 г (72%) желтого осадка, т. пл. 119—120°. Перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты получают слабо-желтые кристаллы 2-родан-2-*n*-нитрофенилиндандиона-1,3, т. пл. 126—128°.

б) К раствору 2 г (0,0075 моля) 2-*n*-нитрофенилиндандиона-1,3 и 1,36 г (0,0178 моля) роданида аммония в 435 мл ледяной уксусной кислоты при 0° прибавляют по каплям 0,46 мл брома (0,0089 моля) в 25 мл ледяной уксусной кислоты и дальше поступают как при получении 2-родан-2-фенилиндандиона-1,3 по способу б). Выход сырого продукта 1,5 г (62%), т. пл. 128°.

в) К раствору 1 г (0,0037 моля) 2-*n*-нитрофенилиндандиона-1,3 и 0,84 г (0,0086 моля) роданида калия в 250 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют по каплям раствор 0,22 мл (0,0043 моля) брома в 15 мл ледяной уксусной кислоты и дальше поступают по предыдущему. Выход перекристаллизованного из ледяной уксусной кислоты 2-родан-2-*n*-нитрофенилиндандиона-1,3 0,65 г (53,7%), т. пл. 127—128°.

Найдено %: N 8,27
Вычислено %: N 8,61¹
C₁₆H₈H₄SN₂.

2-Р о д а н-2-а н и з и л и н д а н д и о н-1,3 (II Ag = C₆H₄ — OCH₃-*n*). К раствору 0,94 г (0,0037 моля) 2-анизилиндандиона-1,3 и 0,68 г (0,0089 моля) роданида аммония в 60 мл ледяной уксусной кислоты при 0° в течение 30 мин. прибавляют раствор 0,27 мл (0,0045 моля) брома в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Красный раствор почти обесцвечивается. Разбавлением водой получают 1,1 г (96%) желтоватых кристаллов. После кристаллизации из метанола выход 0,85 г (74%) 2-родан-2-анизилиндандиона-1,3. Белые кристаллы, т. пл. 138—140°.

Найдено %: N 4,33; 4,59
Вычислено %: N 4,53
C₁₇H₁₁O₃SN.

2-Р о д а н-2-α-н а ф т и л и н д а н д и о н-1,3 (II Ag = C₁₀H₇-α). Из раствора 0,94 г (0,0055 моля) 2-α-нафтилиндандиона-1,3 и 1 г (0,0131 моля) роданида аммония в 250—300 мл ледяной уксусной кислоты действием 0,33 мл (0,0066 моля) брома в 10 мл ледяной уксусной кислоты при 20° получено 0,85 г (94%) желтоватого 2-родан-2-α-нафтилиндандиона-1,3 т. пл. 127°. После кристаллизации из метанола — желтоватые кристаллы, т. пл. 126—127°. Легко растворяется в бензоле и хлороформе.

Найдено %: N 4,16; 4,19
Вычислено %: N 4,25
C₂₀H₁₁O₃SN.

Рижский политехнический институт

Поступило
23 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Fr. Fichter, W. Wenk, Ber., 45, 1373 (1912). ² Fr. Fichter, R. Schöndt, Ber., 48, 1150 (1915). ³ E. Söderbäck, Ann., 419, 217 (1919). ⁴ H. Kaufmann, E. Roszbach, Ber., 58, 1556 (1925). ⁵ W. Persch, A. Schmidt, ФРГ 952089 (1956); РЖ Хим., 2290 (1959). ⁶ W. Persch, A. Schmidt, Пат. Г 1001281 (1957); РЖХим., 74980 (1958). ⁷ H. Vogt, P. Jeske, Arch. Pharm., № 4, 168 (1958). ⁸ А. К. Плисов, Л. Н. Жила, ЖОХ, 29, 323 (1959). ⁹ Р. Kaufmann, J. Liere, Ber. Deut. pharm. Ges., 33, 139 (1923). ¹⁰ Г. Г. Песин, А. М. Халецкий, Дэн Жунь-сян, ЖОХ, 28, 2816 (1958). ¹¹ Г. Я. Ванаг, М. Н. Коптелова, Изв. АН ЛатвССР, 1958, № 8, 93.

Р. Б. ГОЛУБЦОВА и Л. А. НУДЭ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИОБИЙ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 14 VIII 1959)

Проводимое И. И. Корниловым и Л. И. Пряхиной исследование фазового равновесия в семикомпонентной системе ($\text{Ni} - \text{Cr} - \text{W} - \text{Mo} - \text{Nb} - \text{Ti} - \text{Al}$) для построения диаграммы состояния выдвинуло необходимость детального изучения избыточных фаз, образующихся в сплавах, расположенных в отдельных областях этой системы.

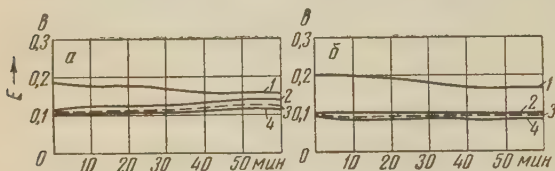
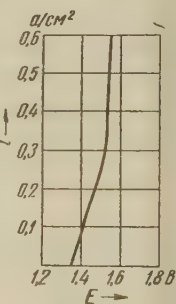


Рис. 2. Электродные потенциалы соединения Ni_3Nb (а) и γ -твердого раствора в различных электролитах: 1 — 50 мл HClO_4 (57%), 35 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH ; 2 — 5 г NH_4Cl , 7,5 мл HCl (1,19), 20 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH ; 3 — 50 мл HClO_4 (57%), 10 мл HCl (1,19), 35 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH ; 4 — 50 мл HCl (1,19), 35 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH .

Мы исследовали литые сплавы, изготовленные Л. И. Пряхиной, после термообработки по режиму: нагрев до 1200° , выдержка 200 час. и охлаждение на воздухе. Микроструктура нескольких исследуемых сплавов видна из рис. 1 (а, б, в).

Ориентировочные опыты показали, что изолированию интерметаллидной фазы, содержащей ниобий (Ni_3Nb), благоприятствует инертная среда, ввиду сильной окисляемости анодного осадка в процессе электролиза в

Рис. 3. Анодная поляризационная кривая для электролита: 50 мл HClO_4 (57%), 10 мл HCl (1,19), 35 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH .



водных электролитах. В целях правильного выбора оптимального состава электролита мы провели измерение электродных потенциалов химического соединения Ni_3Nb и γ -твердого раствора в различных электролитах (рис. 2) по описанной методике (1, 2).

Сравнительные данные при комнатной температуре по изолированию фазы Ni_3Nb в различных электролитах представлены в табл. 1.

Микрохимический анализ анодных осадков, изолированных в различных электролитах, показал, что во всех случаях имеет место одинаковый состав соединения, близкий к стехиометрическому

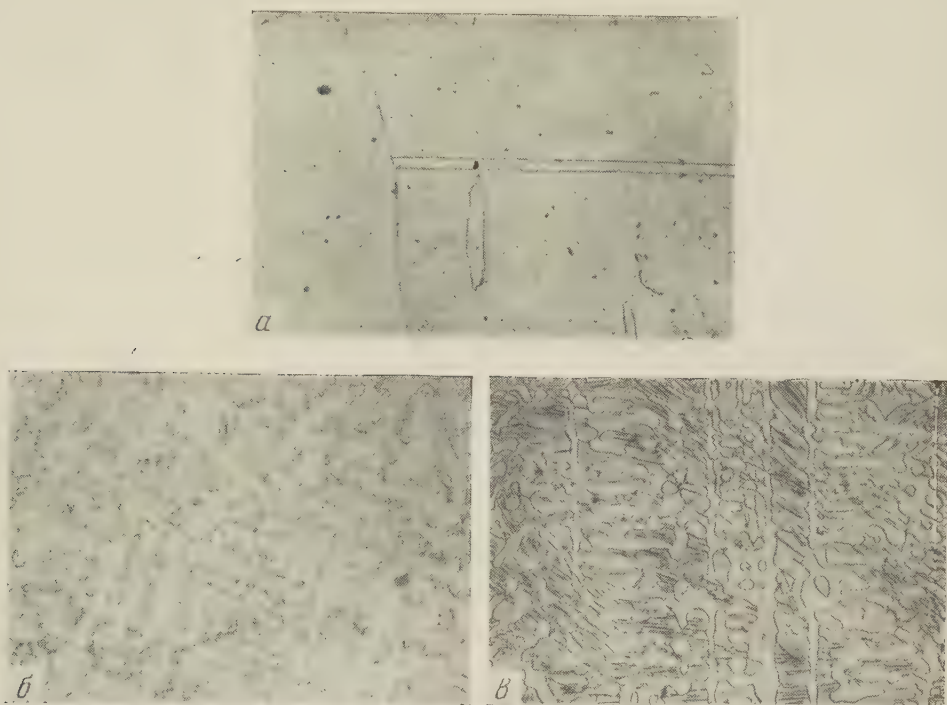


Рис. 1. Микроструктура исследуемых сплавов: *а* — сплав 3, *б* — сплав 8, *в* — сплав 21 а. 200×

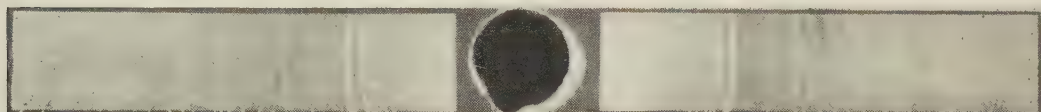


Рис. 4. Рентгенограммы фазы Ni_3Nb , изолированной из сплава 8
К статье А. В. Топчиева, Е. А. Мушиной А. И Перельмана и Б. А. Кренцель, стр. 344

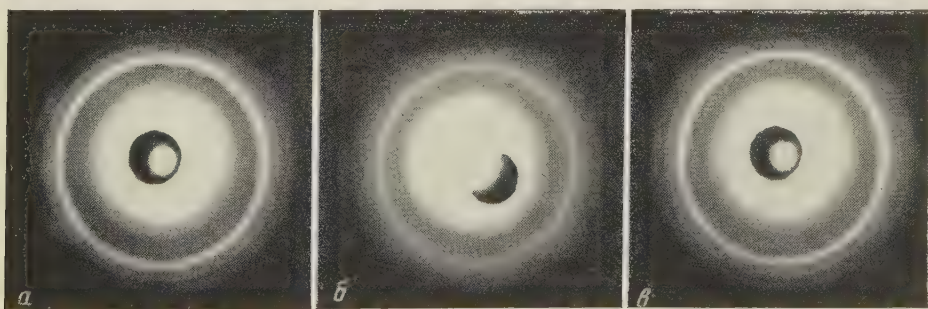


Рис. 1. Рентгенограммы кристаллического поливинилциклогексана, полученного на катализаторах: окисно-хромовом (*а*), окисно-хромовом с добавкой ($u = \text{C}_4\text{H}_9$) $_3\text{Al}$ (*б*) и ($u = \text{C}_4\text{H}_9$) $_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$ (*в*)

Результаты исследования влияния плотности тока на выход и состав фазы Ni_3Nb представлены в табл. 4. Эти результаты показывают, что при плотности тока в процессе анодного растворения от 0,01 до 0,2 а/см² выход фазы составил 16,30%, а при плотности тока выше 0,2 а/см² имеет место резкое снижение процента выхода фазы, но на состав фазы плотность тока не оказывает влияния. Можно предположить, что уменьшение процента выхода фазы при повышенной плотности тока происходит за счет разложения электролита около образца в процессе электролиза.

Окислительных реакций, связанных с процессом разряда анионов, не происходит; растворение анода при различной плотности тока (0,05; 0,1; 0,2; 0,3 а/см²) происходит при весьма значительном изменении анодного потенциала. Характер поляризационной кривой (рис. 3) свидетельствует о том, что процесс происходит без перепадов значения потенциала.

Данные по изучению влияния температуры в процессе электролиза на выход и состав фазы приводятся в табл. 5. Эти данные свидетельствуют о том, что при температуре +18 и 0° выделяется металлическое соединение на основе Ni_3Nb (выход фазы 16,30%). При охлаждении до -8°,ряду с фазой Ni_3Nb , пассивируется твердый раствор, который несколько увеличивает процент выхода фазы. Пассивация твердого раствора, очевидно, происходит за счет уменьшения активирующего действия ионов при сильном охлаждении.

Исходя из всего изложенного, установлен оптимальный режим изолирования фазы Ni_3Nb . Данные интерметаллидного и рентгеноструктурного анализа исследуемых сплавов приведены в табл. 2 и на рис. 4. Рентгеноафирование производилось по методу порошков на железном излучении в камере ГФТИ-1.

Во всех сплавах выделяющаяся фаза представляет собой твердый раствор на основе металлического соединения Ni_3Nb , имеющего ромбическую кристаллическую решетку.

Исходя из близости атомных радиусов, можно предположить, что атомы (1,28 Å) могут замещать атомы

Таблица 1

Изолирование фазы Ni_3Nb в различных электролитах (сравнительные данные)

Состав электролита	Удельная электропроводность электролита $\text{ком}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 20°C	Плотность тока, а/см ²	Продолжительность опыта, мин.	Т-ра электролита, °C		Вес раствора, г	Выход фазы, %	Состав фазы, вес. %						$\frac{Ni}{Nb}$	$\frac{Ni, Cr}{Nb, W, Mo}$	Данные рентгеноструктурного анализа
				на-чальн.	конечн.			Ni	Nb	Cr	W	Mo	сумма			
5 г NH_4Cl , 7,5 мл HCl (4,19), 20 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH	$0,658\cdot 10^{-2}$	0,01 0,1	180 18	48	18	0,3630 0,3002	16,35 7,82	59,85 59,85	29,80 29,75	2,66 2,66	5,20 5,20	2,22 2,20	99,73 99,66	2,01 2,01	1,68 1,68	Ni_3Nb Ni_3Nb
				48	24											
				48	20							2,20				
2,86·10 ⁻²	$2,86\cdot 10^{-2}$	0,1	18	48	20	0,3716	16,30	59,92	29,87	2,65	5,20		99,84	2,00	1,68	Ni_3Nb
				48	20	1,4002	16,30	59,90	29,80	2,66	5,20	2,20	99,76	2,01	1,68	Ni_3Nb
3,01·10 ⁻²	$3,01\cdot 10^{-2}$	0,1	18	48	20											Ni, Ni_3Nb
50 мл HCl (4,19), 35 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH																Ni_3Nb
50 мл HCl (4,19), 35 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH																Ni_3Nb

Микрохимический анализ анодных порошков, изолированных из исследуемых сплавов

№ сплава	Содержание элементов, вес. %						Содержание элементов, ат. %						Данные рентгеноструктурного анализа*				
	Ni	Nb	Cr	W	Mo	Al	Ni/Nb	Ni, Cr		Nb	W	Mo	сумма	Ni/Nb	Nb, W, Mo		
								Nb	W, Mo								
1а																а = 5,09 Å b = 4,24 Å с = 4,47 Å а = 5,06 Å b = 4,24 Å с = 4,49 Å	
3	59,92	29,87	2,65	5,20	2,20	—	99,84	2,00	1,68	70,64	22,30	3,53	1,94	1,59	100		2,87
8	59,60	29,76	3,15	5,20	2,20	—	99,91	2,00	1,60	70,04	22,19	4,23	1,94	1,60	100		2,88
21а	59,80	29,85	2,80	5,20	2,20	—	99,85	2,00	1,68	70,49	22,19	3,80	1,93	1,59	100	2,80	Ni ₃ Nb а = 5,07 Å b = 4,21 Å с = 4,46 Å
21б	60,64	30,45	3,93	3,40	1,50	—	99,92	1,99	1,83	70,22	22,36	5,18	1,22	1,02	100	3,06	
21п																	

Анодный порошок не выделяется

Анодный порошок не выделяется

технологии и машино-исследовательского института

* Рентгеноструктурный анализ проведен в рентгеновской лаборатории Центрального научно-исследовательского института технологии и машиностроения С. А. Югановой, М. Д. Нестеровой и Р. Н. Роговой.

Таблица 3

Распределение легирующих элементов между γ -твердым раствором и фазой Ni_3Nb

Распределение легирующих элементов между фазами, вес. %			Распределение элементов между фазами, вес. %												
№ сплава	Продукт электролиза	Фаза	Содержание элементов, рассчитанное на вес растворенного анода, %						Распределение элементов между фазами, вес. %						
			Ni	Nb	Cr	W	Mo	Al	сумма	Ni	Nb	Cr	W	Mo	Al
1а	Электролит Анодный осадок	γ-Твердый раствор	82,00	—	8,95	6,00	2,98	—	99,93	100	—	100	100	100	—
			Анодного осадка нет												
			77,26	6,73	6,96	5,95	3,00	—	99,90	100	100	100	100	100	—
3	Электролит Анодный осадок	γ-Твердый раствор	60,27	8,25	6,57	5,13	2,64	0,9	83,76	86,05	62,88	93,86	85,85	80,00	100
			9,77	4,87	0,43	0,85	0,36	—	16,28	13,95	37,12	6,14	14,20	12,00	—
			Анодного осадка нет												
8	Электролит Анодный осадок	γ-Твердый раствор Ni ₃ Nb	70,64	13,12	7,00	5,98	3,00	0,9	100,04	100	100	100,01	100	100	100
			Сумма												
			49,39	8,32	8,12	4,55	2,38	—	72,76	75,18	50,55	90,42	76,22	79,87	—
21а	Электролит Анодный осадок	γ-Твердый раствор Ni ₃ Nb	16,31	8,14	0,86	1,42	0,60	—	27,33	24,82	49,45	9,58	23,78	20,13	—
			Анодного осадка нет												
			Анодного осадка нет												

и (1,24 Å), а атомы W (1,41 Å) и Mo (1,40 Å) могут замещать атомы Nb (1,47 Å).

Поэтому формулу соединения, образующегося в сплаве, можно представить в следующем виде $(\text{Ni}, \text{Cr})_3 (\text{Nb}, \text{W}, \text{Mo})$.

Таблица 4

Влияние плотности тока на выход и состав фазы Ni_3Nb
(электролит: 50 мл HClO_4 (57%), 10 мл HCl (1,19), 35 г лимонной кислоты, 1000 мл CH_3OH)

Плотность тока, а/см ²	Продолжительность опыта, мин.	Т-ра электролита, °C		Вес растворенного анода, г	Выход фазы, вес. %	Состав фазы, вес. %						Данные рентгеноструктурного анализа
		начальн.	конечн.			Ni	Nb	Cr	W	Mo	сумма	
0,01	180	18	18	0,3802	16,28	59,98	29,92	2,65	5,20	2,22	99,97	Ni_3Nb
0,05	36	18	19	0,3700	16,27	59,98	29,92	2,65	5,20	2,22	99,97	Ni_3Nb
0,1	18	18	20	0,3716	16,30	59,92	29,87	2,65	5,20	2,20	99,84	Ni_3Nb
0,2	9	18	22	0,3740	16,27	59,98	29,92	2,65	5,20	2,22	99,97	Ni_3Nb
0,25	7,5	18	25	0,3750	9,92	59,98	29,92	2,65	5,20	2,20	99,95	Ni_3Nb
0,3	6	18	28	0,3784	7,07	59,98	29,92	2,65	5,20	2,22	99,97	Ni_3Nb

Проведенный анализ продуктов электролиза (анализ анодного осадка электролита) позволил установить распределение легирующих элементов между γ -твердым раствором и фазой Ni_3Nb (табл. 5).

Таблица 5

Влияние температуры на выход и состав фазы
электролит: 1000 мл метанола, 35 г лимонной кислоты, 50 мл хлорной кислоты (57%)
10 мл HCl (1,19))

Т-ра электролита, °C		Плотность тока, а/см ²	Продолжительность опыта, мин.	Вес растворенного анода, г	Выход фазы, вес. %	Состав анодного порошка, вес. %						Данные рентгеноструктурного анализа
начальн.	конечн.					Ni	Nb	Cr	W	Mo	сумма	
0	20	0,1	18	0,3716	16,30	59,92	29,87	2,65	5,20	2,20	99,84	Ni_3Nb
0	+2,5	0,1	18	0,3642	16,33	60,00	29,88	2,66	5,25	2,20	99,99	Ni_3Nb
0	-7	0,1	18	0,3554	17,20	60,11	29,40	2,65	5,52	2,27	99,95	$\text{Ni}_3\text{Nb}, \text{Ni}$ ($\text{Ni}_{(\text{куб})}^a = 3,59\text{\AA}$)

Проведенное исследование позволило установить количество и состав фаз Ni_3Nb и γ -твердого раствора в отдельных сплавах исследуемой системы.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
20 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Б. Голубцова, Л. А. Машкович, ДАН, 111, № 4 (1956); 106, № 6 (1956).
2. Р. Б. Голубцова, ДАН, 118, № 1 (1958); 124, № 1 (1959).

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и И. Л. САФОНОВА

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ
ДИФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

Строение циклопропанового кольца с точки зрения современной теории не является полностью разъясненным. Существует ряд работ, в которых развиваются представления о том, что гибридизация валентностей атома углерода в трехчленном цикле близка к sp^2 , т. е. к тригональной гибридизации (1-3). Иначе говоря, атомы углерода в циклопропане близки по своей природе к углеродным атомам в этилене. Если распределение валентности в молекуле этилена современная теория представляет с достаточной ясностью, то способ образования трехчленного кольца тремя sp^2 углеродными атомами имеет гораздо более проблематический характер. Легко предст

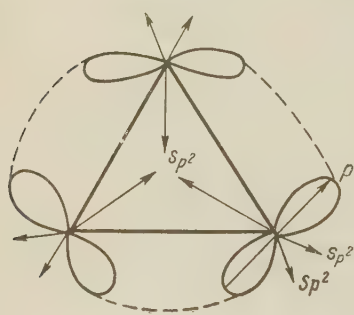


Рис. 1

вить, что две sp^2 -орбиты каждого углерода используются для образования двух С—С связей, расположенных, как в этилене под углом $\sim 120^\circ$ (4-6). Тогда третья sp^2 -орбита и четвертая p -орбита каждого углерода должны участвовать в образовании С—С связей трехчленного кольца. Были высказаны разные предположения о том, каким путем происходит взаимодействие этих шести ($3 sp^2$ и $3 p$) орбит, образующих три С—С связи. В различных вариантах принимается, что одна из валентностей каждого углерода является почти чистой p -орбитой и, следовательно, по своему характеру близка к орбитам, образующим π -связь. С этой точки зрения можно гово

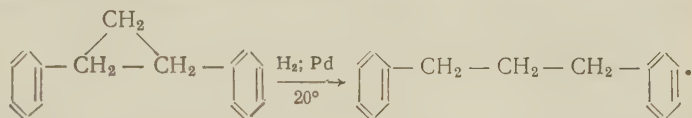
рить о наличии в циклопропановом кольце « π -электронного облака», расположенного, согласно теории, по периметру треугольника в его плоскости (рис. 1). Наличие его должно обусловить возможность сопряжения трехчленного цикла с такими ненасыщенными группировками, как двойная углерод-углеродная связь, карбонильная группа или фенильный адр.

Вследствие того что сопряжение может осуществляться лишь в том случае, когда оси π -облаков цикла и заместителя параллельны, или близки к параллельности, очевидно, что положение нескольких заместителей в пространстве должно влиять на большее или меньшее проявление сопряжения. Недавно опубликована работа по исследованию спектров комбинационного рассеяния 1,2-дифенил и 1-фенил-2-циклопропилциклопропанов, в которых показано, что стерические факторы определенным образом влияют на проявление сопряжения (7, 8). Так, оказалось, что эффект сопряжения неодинаков у двух стереоизомеров, причем в одном из них он проявляется значительно сильнее, чем в другом. Рассмотрение пространственных моделей стереоизомеров этих углеводородов показало, что в цис-изомерах, вслед

ие близости двух замещающих групп, одна из них или, частично, обе вы-
одятся из положения, выгодного для сопряжения. Именно вследствие этого
ереоизомерам, в которых наблюдается меньшее сопряжение, была при-
исана цис-конфигурация. Исходя из тех же соображений, можно было
редположить, что в 1,1-дифенилциклопропане сопряжения быть не долж-
о, так как обе фенильные группы могут занимать в пространстве лишь
акое положение, когда оси их π -облаков не параллельны плоскости трех-
енного цикла.

Экспериментальные данные подтвердили это предположение: со-
ряжение в этом углеводороде практически не было обнаружено, судя по
спектрам комбинационного рассеяния *.

В настоящей работе на примере неоднократно описанной нами (⁹⁻¹²)
реакции гидрирования в присутствии палладиевой черни была изучена
реакционная способность цис- и транс-1,2-дифенилциклопропана и 1,1-
дифенилциклопропана. Полученные данные находятся в полном соответ-
ствии с результатами исследования спектров комбинационного рассеяния
этих углеводородов. Так, было найдено, что 1,1-дифенилциклопропан ведет
себя в этой реакции, как несопряженный углеводород, и водорода не при-
единяет вовсе, а цис- и транс-1,2-дифенилциклопропаны присоеди-
няют водород к двум наименее гидрогенизированным углеродам цикла
образованием 1,3-дифенилпропана



интересно, что и здесь заметно сказывается влияние стерических факторов.
Так, транс-1,2-дифенилциклопропан гидрируется со значительно большей
скоростью, чем цис-изомер, скорость гидрирования которого меньше, чем
дифенилциклопропана. По-видимому, близость ортоводородных атомов
фенильных ядер в цис-1,2-дифенилциклопропане нарушает оптимальные
условия сопряжения для обоих фенильных колец. Таким образом было
показано, что реакционная способность дифенилциклопропанов зависит
от расположения заместителей в пространстве.

Экспериментальная часть

Углеводороды, использованные в настоящей работе, были получены раз-
ложением соответствующих пиразолиновых оснований: фенилцик-
лопропан — с выходом 70% из 5-фенил-2-пиразолина, синтезирован-
ного действием гидразин-гидрата на коричный альдегид (¹³); 1,2-дифе-
нилциклопропан — с выходом 70% из 3,5-дифенилпиразолина,
синтезированного действием гидразин-гидрата на бензилиденацетофе-
н (¹⁴); 1,1-дифенилциклопропан с выходом 83% из 3,3-ди-
фенилпиразолина, полученного действием диазометана на 1,1-дифенил-
этилен (¹⁵).

Углеводороды перегонялись под уменьшенным давлением на колонке
эффективностью 30 т. т. Разделение 1,2-дифенилциклопропана на стерео-
изомеры проводилось непрерывной разгонкой 100 г углеводорода на колон-
ку эффективностью 100 т. т. Степень чистоты стереоизомеров, определенная
температуре застывания, 99,8%.

Свойства углеводородов приведены в табл. 1.

Гидрирование углеводородов проводилось в утке при температуре 20°
в присутствии палладиевой черни одного и того же приготовления при боль-
шой скорости перемешивания (900 качаний в минуту). При попытках гид-

* Спектр комбинационного рассеяния 1,1-дифенилциклопропана будет опубликован
ближайшее время.

рирования 1,1-дифенилциклопропана присоединения водорода не наблюдалось в четырех опытах.

Г и д р и р о в а н и е 1, 2 - д и ф е н и л ц и к л о п р о п а н а
О п ы т 1. Взято 24,6 г (0,127 моля) 1,2-дифенилциклопропана в виде смеси

Таблица 1

Углеводород	Т-ра кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Т-ра заст., °С
Фенилциклопропан	91,4 — 91,5°/52	1,5337	0,9415	—
Цис-1,2-дифенилциклопропан	131,6 — 131,7°/4,8	1,5887	1,0290	+36,7
Транс-1,2-дифенилциклопропан	144,1 — 144,2°/5,2	1,5997	1,0346	+15,3
1,1-Дифенилциклопропан	135,0°/6,5	1,5878	1,0330	—

изомеров, 0,32 г Pd-черни и 40 мл спирта. Поглотилось 2758 мл водорода*
Количество водорода, соответствующее одному молю, равно 2840 мл. После выделения и сушки катализат разгонялся на колонке, эффективности

Таблица 2

Углеводород	Т-ра кип., °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
1,2-Дифенилпропан (16)	283,66	1,5585	0,97739
1,3-Дифенилпропан (16)	298,7	1,5594	0,97996

30 т. т. Было собрано шесть фракций, кипевших от 154,0 до 157,0 (8—9 мм), имевших близкие константы: n_D^{20} 1,5598—1,5601 и d_4^{20} 0,9800—0,9803. При разгонке под атмосферным давлением вещество кипело при 298,2° (760 мм) и имело n_D^{20} 1,5598 и d_4^{20} 0,9801. Константы углеводородов, которые могли при этом образоваться, приведены в табл. 2.

Таблица 3

Углеводород	Взято в реакцию				Количество H ₂ , мл		Средняя скорость гидрирования, мл/мин
	углеводорода		Pd, г	спирта, мл	поглощенного	необходимого по расчету	
	г	моля					
Фенилциклопропан	0,57	0,0048	0,06	20	120	108	5
1,2-Дифенилциклопропан, цис-	0,93	0,0048	0,06	20	100	107	3
То же	6,63	0,0342	0,2	85	809	766	6
1,2-Дифенилциклопропан, транс-	0,93	0,0048	0,06	20	108	107	8
То же	6,63	0,0342	0,2	85	776	766	13

Сравнение констант полученного при гидрировании углеводорода с данными табл. 2 показывает, что при гидрировании 1,2-дифенилциклопропана образуется 1,3-дифенилпропан.

О п ы т 2. Взято 6,63 г (0,0342 моля) цис-1,2-дифенилциклопропан 0,2 г Pd-черни и 85 мл спирта. Поглотилось 809 мл водорода (теоретическое количество 766 мл).

Катализат (5,4 г) имел следующие константы. Т. кип. 138—140 (5—6 мм), n_D^{20} 1,5598, d_4^{20} 0,9802, т. е. представлял собой 1,3-дифенилпропан. Сравнительное гидрирование фенилциклопропана и стереоизомеров 1,2-дифенилциклопропана проводилось в тех же условиях с учетом скорости гидрирования. Результаты даны в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что скорость гидрирования транс-1,2-дифенилциклопропана более чем в два раза превышает скорость гидри-

* Объем водорода во всех случаях приведен к нормальным условиям.

ния цис-изомера. Величина скорости гидрирования фенилциклопропана занимает промежуточное положение между скоростями гидрирования цис-транс-1,2-дифенилциклопропанов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., **45**, 179 (1949). ² C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phill. Mag., **40**, 1 (1949). ³ М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, ДАН, **2**, 837 (1958). ⁴ H. A. Skinner, Nature, **160**, 902 (1947). ⁵ O. Bastiansen, Hassel, C. A., **40**, 6059 (1946). ⁶ L. Pauling, L. O. Brockway, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1223 (1937). ⁷ В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Б. А. Казанский, Оптика и спектроскопия, **178** (1959). ⁸ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 10, 1280. ⁹ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, № 1, 36. ¹⁰ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, ДАН, **115**, 301 (1957). ¹¹ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, № 11, 1401. ¹² Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 1, 102. ¹³ Н. М. Кижнер, ЖРХО, **45**, 949 (1913). ¹⁴ Н. М. Кижнер, ЖРХО, **47**, 1102 (1915). ¹⁵ Р. Я. Левина, Ю. С. Шабалов, К. С. Шаназаров, Е. Г. Трещова, Вестн. Моск. унив., № 5, 145 (1957). K. T. Serijan, P. H. Wise, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4766 (1951).

А. Н. КОСТ, П. Б. ТЕРЕНТЬЕВ и Т. ЗАВАДА

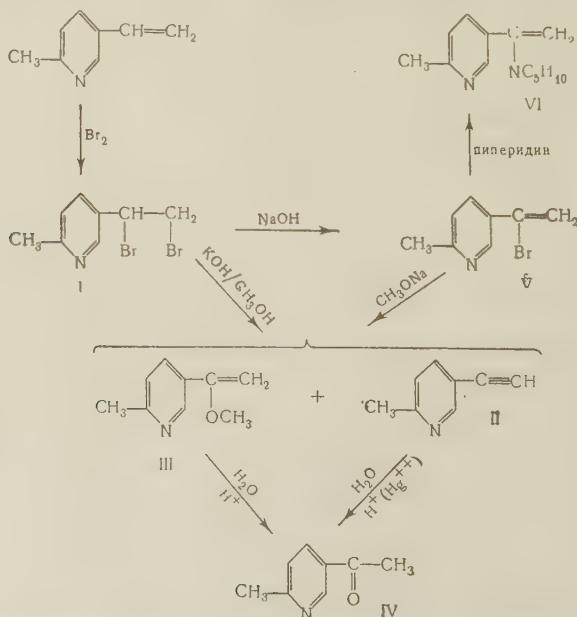
СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЫ, СВЯЗАННОЙ С ПИРИДИНОВЫМ ЯДРОМ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 IX 1959)

Свойства этинилпиридинов не исследованы. Единственный представитель этого рода 3-этинилпиридин — был охарактеризован лишь физическими константами ⁽¹⁾. Следовало, однако полагать, что в этих соединениях активность тройной связи и ацетиленового атома водорода будет выше, чем у фенилацетилена.

Мы присоединили молекулу брома к 2-метил-5-винилпиридину. При действии спиртовой щелочи на полученный 2-метил-5-(1,2-ди-бромэтил)пиридин (I) был получен 2-метил-5-этинилпиридин (II) и, как побочный продукт реакции, соответствующий α -виниловый эфир (III). Строение этого эфира (III) подтверждается тем, что при омылении он превращается в известный 2-метил-5-ацетилпиридин (IV).

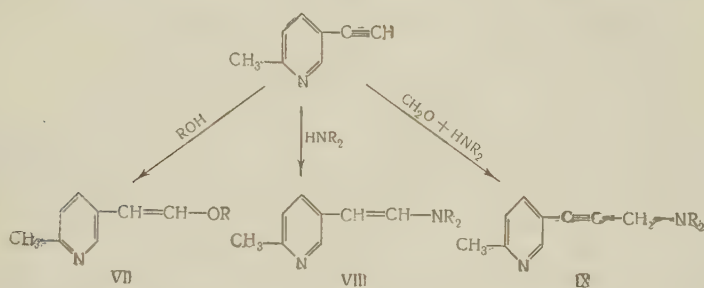
Можно предположить, что при действии щелочи на дибромид I вначале отщепляется β -галогидный атом, так как в мягких условиях из этого дибромиды мы получили 2-метил-5-(1-бромвинил)-пиридин (V). Интересно отметить, что этот бромид легко замещает атом брома. Так при нагревании бромиды V с метилатом натрия мы получили с выходом 55% виниловый эфир (III). Так же легко прошла замена брома на остаток пиперидина с образованием 2-метил-5-(1,N-пиперидилвинил)-пиридина (VI). Таким образом, влияние винильной группы на связь углерод — галогид.



Полученный нами 2-метил-5-этинилпиридин (II) обладает всеми свойствами монозамещенных ацетиленов, а именно: с аммиачным раствором п

хлористой меди образует соответствующий ацетиленид меди; гидратация в среде разбавленной серной кислоты в присутствии солей окиси ртути приводит к 2-метил-5-ацетилпиридину (IV); при нагревании до 180° со спиртами и вторичными аминами он образует соответственно β-виниловые эфиры (VI) и β-виниламины (VII).

Строение β-виниловых эфиров (VI) следует из того, что константы полученного 2-метил-5-(2-метоксивинил)-пиридина (VII; R = CH₃) отличны от констант описанного выше 2-метил-5-(1-метоксивинил)-пиридина (III). Кроме того, если при гидролизе III образуется кетон IV, то при гидролизе VI быстро образуется полимер, что характерно для арилацетальдегидов. 2-метил-5-этинилпиридин довольно легко вступает в реакцию Манниха с образованием соответствующих ацетиленовых аминов (IX).



Данные о физиологическом действии полученных веществ будут предметом отдельного сообщения.

Экспериментальная часть

2-Метил-5-(1-бромвинил)-пиридин (V). К раствору 119 г свежеперегнанного 2-метил-5-винилпиридина в 240 г ледяной уксусной кислоты при перемешивании и охлаждении (0°) прибавляли 160 г брома, перемешивали 1 час, добавляли 500 мл воды, нейтрализовали 40% раствором едкого натра и полученный раствор перегоняли с паром. Конденсат экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и остаток после удаления эфира перегоняли в вакууме. Выход 107 г (54%), т. кип. 103—104° при 10 мм, т. пл. 8°, n_D^{20} 1,5820; d_4^{20} 1,4154. Пикрат т. пл. 167° (из спирта).

	Найдено %:	C 39,34; 39,37;	H 2,72; 2,77
C ₁₄ H ₁₂ O ₇ N ₄ Br.	Вычислено %:	C 39,35	H 2,82

2-Метил-5-этинилпиридин (II). К раствору 119 г 2-метил-5-этинилпиридина в 400 мл метилового спирта при охлаждении и перемешивании прибавляли 160 г брома. Через 1 час добавляли раствор 160 г едкого натра в 200 мл метилового спирта и смесь кипятили 2 часа. Избыток спирта перегоняли в вакууме, обрабатывали водой, экстрагировали эфиром, экстракт сушили, удаляли эфир и остаток перегоняли в вакууме. Получено 66,5 г (54%) белых кристаллов с т. кип. 64—66° при 5 мм, т. пл. 51—52° (из петлейного эфира).

	Найдено %:	C 82,20; 82,20;	H 6,19; 5,96	N 11,86; 12,01
C ₈ H ₇ N.	Вычислено %:	C 82,02;	H 6,02;	N 11,96

Кроме того выделено 56,8 г (38,8%) III, т. кип. 94—96° при 4 мм, n_D^{20} 1,376, d_4^{20} 1,0320.

	Найдено %:	N 9,04; 9,02
C ₈ H ₁₁ ON,	Вычислено %:	N 9,38.

Гидратация 2-метил-5-этинилпиридина. Раствор 17 г II и 0,05 г хлорной ртути в 40 мл 50% серной кислоты кипятили

5 час., подщелачивали, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния, удаляли растворитель и перегоняли в вакууме. Получено 11,5 г (86% IV, т. кип. 107—108° при 10 мм, n_D^{20} 1,5308, d_4^{20} 1,0660. Оксим т. пл. 184° и спирта, что соответствует литературным данным ⁽²⁾.

2-Метил-5-(2-метоксивинил)-пиридин (VII, R = CH₃). Раствор 11,7 II в 16 г метилового спирта нагревали в ампуле 5 час. при 180°, отгоняли избыток спирта и остаток перегоняли в вакууме. Выход 6,8 г (46%), т. кип. 118—120° при 10 мм, n_D^{20} 1,5600.

Найдено %: N 9,36; 9,42
C₉H₁₁ON. Вычислено %: N 9,39.

2-Метил-5-(2-(2-диэтиламиноэтокси)-винил)-пиридин (VII, R = CH₂—CH₂—N(C₂H₅)) получен аналогично из 5,9 2-метил-5-винилпиридина и 11,8 г 2-диэтиламиноэтанола. Выход 5,9 (60%) т. кип. 182—189° при 12 мм, n_D^{20} 1,5270.

Найдено %: N 11,59; 11,65
C₁₄H₂₂ON₂ Вычислено %: N 11,96.

2-Метил-5-(2-N-морфолилвинил)-пиридин. Получен аналогично из 9 г II и 13 г морфолина (8 час., 165°). Выход 4,6 г (40%) т. кип. 193—195° при 7 мм, т. пл. 65—66° (из ацетона).

Найдено %: N 13,59; 13,67
C₁₂H₁₆ON₂ Вычислено %: N 13,72.

2-Метил-5-(2-N-пиперидилвинил)-пиридин. Получен также из 5,8 II и 8,5 г пиперидина. Выход 7,1 г (70%), т. кип. 185—190° при 10 мм, т. пл. 32° (из ацетона).

Найдено %: C 76,50; 76,85; H 9,04; 8,99
C₁₃H₁₈N₂. Вычислено %: C 77,18; H 8,97.

Пикрат т. пл. 154—156° (из спирта).

2-Метил-5-(1-N-пиперидилвинил)-пиридин. Смесь 9,5 V и 8,5 г пиперидина кипятили в колбе с обратным холодильником 5 час. подщелачивали 2 N раствором едкого кали, экстрагировали эфиром, экстракт сушили сульфатом магния, удаляли эфир и после перегонки в вакууме получили 5,8 г (57,5%) VI, т. кип. 194—195° при 10 мм., n_D^{20} 1,5675.

Найдено %: N 13,68; 13,58
C₁₃H₁₈N₂. Вычислено %: N 13,85.

Пикрат т. пл. 128—130° (из спирта).

2-метил-5-(3-N-морфолилпропин-1-ил)-пиридин. Смесь 5,9 г II, 4,8 г морфолина и 1,6 г параформа кипятили в 10 мл диоксана течение 8 час., добавляли 4 г твердого едкого кали и перегоняли в вакууме. Выход 3,8 г (51%), т. кип. 196—198° при 12 мм, n_D^{20} 1,5540. Пикрат т. пл. 183—185° (из спирта).

Найдено %: N 15,63; 15,92
C₁₉H₂₀O₈N₅. Вычислено %: N 15,73.

2-Метил-5-(3-N-пиперидилпропин-1-ил)-пиридин. Получен аналогично из 5,9 г II, 4,5 г пиперидина и 1,8 г параформа. Выход 9,1 г (92%), т. кип. 182—183° при 11 мм, n_D^{20} 1,5550.

Найдено %: N 12,73; 12,88
C₁₄H₁₈N₂. Вычислено %: N 13,07.

Пикрат т. пл. 179—181° (из спирта).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. A. Alberts, G. B. Bachman, J. Am. Chem. Soc., 57, 1284 (1935).
² Н. К. Кочетков, Я. Домбровский, Е. С. Северин, А. Н. Несме-
нов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 172.

Д. Н. КРАВЦОВ и И. Я. КАЧКУРОВА

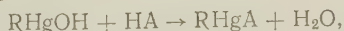
СТРОЕНИЕ АРИЛРТУТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОАНИЛИНОВ И НИТРОНАФТИЛАМИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 IX 1959)

Для ртути характерно образование прочных неионогенных связей с углеродом, серой и в какой-то степени с азотом. Это свойство проявляется, например, в случае ртутных производных кетоэнолов и изатина, являющихся соответственно С- и N-производными. Щелочные металлы (и многие другие) образуют в этом случае О-производные (¹⁻⁴). Поведение ртути, связанной с молекулами других таутомерных и псевдомерных систем, представляет определенный интерес, особенно имея в виду, что по существу металлотропная таутомерия неизвестна. Вопрос осложняется тем, что ртуть в виде окисных солей легко меркурирует ароматическое ядро, выходя из таутомерной системы (⁵).

Соли и даже гидроокиси арилртути обладают сильно пониженной меркурирующей способностью (⁶). Вследствие этого нами было предпринято изучение арилртути производных ряда таутомерных и псевдомерных систем.

В качестве первого примера была выбрана псевдомерная система нитроанилина. Ртутные производные нитроанилинов, не содержащие ртути, связанной с ароматическим ядром, были впервые получены Джексоном и Пиксом (⁷) и вторично Харашем с сотрудниками (⁸). Джексоном и Пикс считали их N-производными нитроанилинов, однако Хараш, исходя из яркой окраски полученных соединений, придал им строение солей хинонминацинитросоединений. Реакцией гидроокисей арилртути с нитроанилинами и нитронафтиламинами были получены их арилртутные производные по общей схеме



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 -$, $4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 -$, HA — нитроанилин или нитронафтиламин, см. табл. 1.

Ацетаты арилртути не реагируют с нитроанилинами даже при длительном нагревании. Полученные соединения представляют собой яркоокрашенные кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях. Они не изменяются при действии горячих щелочей, но легко разла-

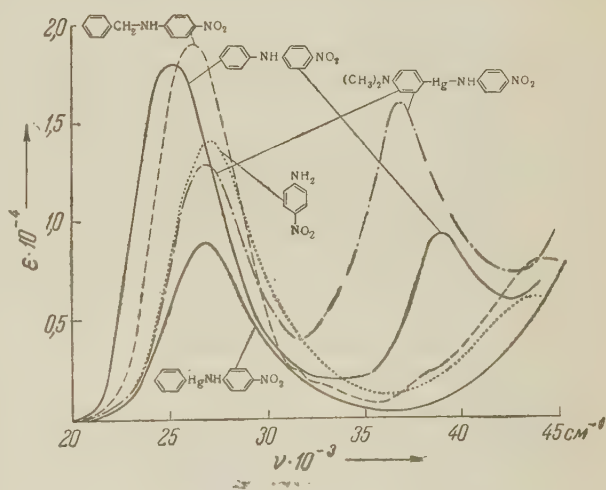


Рис. 1






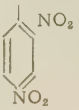
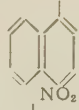
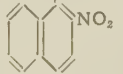

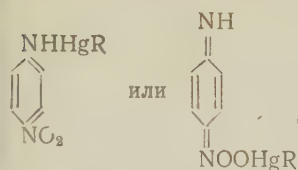
№ п.п.	R	R'	Т. пл. (разл.), °C	Выход, %	Данные анализа, %							
					C		H		N		Hg	
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	C ₆ H ₅ —		209 из амил. сп.	88	34,65	34,73	2,39	2,43	6,91	6,75		
2	C ₆ H ₅ —		197 из бензола	75	34,62	34,73	2,51	2,43	6,76	6,75		
3	C ₆ H ₅ —		242 из амил. сп.	87	31,28	31,38	1,95	1,97	9,26	9,15		
4	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ —		189 из спирта	88	36,59	36,72	3,34	3,30	8,90	9,18		
5	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ —		176 из бензола	91	36,75	36,72	3,34	3,30	9,11	9,18		
6	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ —		215 из амил. сп.	92	33,50	33,43	2,86	2,80	10,90	11,14		
7	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ —		236 из ксилола	90	42,50	42,55	3,46	3,37	8,39	8,27	39,49	39,48
8	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ —		195 из толуола	73	42,49	42,55	3,49	3,37	8,45	8,27	39,28	39,48
9	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ —		213 из толуола	96	42,68	42,55	3,41	3,37	8,22	8,27	39,68	39,48

Таблица 2

Соединение	Растворитель	ν_{\max} см ⁻¹ ·10 ⁻³	ϵ_{\max}
H ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂ -2	C ₂ H ₅ OH	24,7 36,0	4460 4230
C ₆ H ₅ HgNHC ₆ H ₄ NO ₂ -2	То же	25,0 36,2	4500 3800
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ HgNHC ₆ H ₄ NO ₂ -2	То же	24,5 36,5	4800 20000
C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₄ NO ₂ -2	То же	23,5 38,5	4760 9800
C ₆ H ₅ CH ₂ NHC ₆ H ₄ NO ₂ -2	То же	23,5 35,5	5000 4000
1-H ₂ NC ₁₀ H ₆ NO ₂ -4	CH ₃ COOC ₂ H ₅	25,0 38,5	12000 8000
1-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ HgNHC ₁₀ H ₆ NO ₂ -4	То же	24,6 37,6	12700 21000
1-H ₂ NC ₁₀ H ₆ NO ₂ -2	C ₂ H ₅ OH	22,8 36,0	6400 11500
1-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ HgNHC ₁₀ HNO ₂ -2	То же	23,0 36,4	6600 27500
2-H ₂ NC ₁₀ H ₆ NO ₂ -1	CH ₃ COOC ₂ H ₅	24,7 31,2	4500 3700
2-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ HgNHC ₁₀ H ₆ NO ₂ -1	То же	38,2 25,0	10500 5200
C ₆ H ₅ HgOCOCH ₃	C ₂ H ₅ OH	37,8 38,7 39,7	75 90 75

яются растворами разбавленных минеральных кислот, йодистого калия и сульфида натрия с образованием соединений арилртути и свободных нитроанилинов. Следовательно, арилртутный радикал в них не связан с ароматическим ядром нитроанилина и они могут иметь строение либо N-производных, либо солей хинониминацинитросоединений:



Для решения этого вопроса были сняты спектры поглощения полученных веществ и исходных соединений, а также N-бензил и фенилпроизводных нитроанилинов (рис. 1—3 и табл. 2)*.

Спектры полученных соединений проявляют большое сходство со спектрами соответствующих нитроанилинов и нитронафтиламинов, а положение главных максимумов практически совпадает с их положением в спектрах исходных соединений. Кривые поглощения фенилртутных производных по своей форме аналогичны спектрам нитроанилинов вследствие того, что собственное поглощение фенилртутного радикала является весьма слабым и мало влияет на спектр нитроанилина. Различие в коротковолновой области со спектрами исходных соединений, наблюдаемое в случае диметиламинофенилртутных производных, вызвано наложением на спектр нитроанилина собственного интенсивного поглощения диметиламинофенилртутного радикала. Последнее значительно возрастает под влиянием остатка нитроанилина. То же явление мы наблюдали при переходе от диметиламинофенилмеркурацетата к бис-диметиламинофенилртути (см. рис. 3). Несмотря на указанные различия, неизменность формы полосы и положения глав-

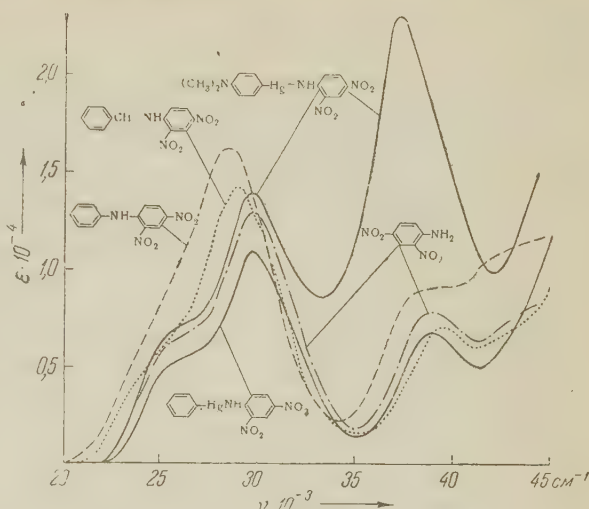


Рис. 2

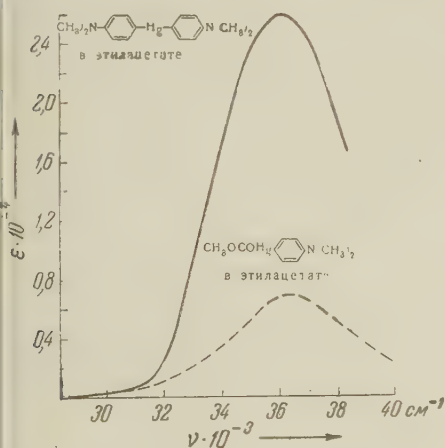


Рис. 3

ного максимума указывают на то, что полученные соединения являются N-производными нитроанилинов и нитронафтиламинов.

Известно, что введение электронодонорных заместителей в аминогруппу нитроанилинов приводит к батохромному сдвигу и увеличению интенсивности поглощения главного максимума, а вхождение электроноакцепторных заместителей вызывает гипсохромный сдвиг и уменьшение интенсивности поглощения (9-12). Неизменность положения главного максимума в спектрах нитроанилинов при введении в аминогруппу арилртутного заместителя

* Спектры поглощения снимались на спектрофотометре в Оптической лаборатории ИЭОС АН СССР.

указывает на то, что арилртутный радикал как псевдоатом проявляет большое сходство с атомом водорода в отношении влияния на хромофорную систему нитроанилина. На основании работы (¹³), устанавливающей связь между поглощением замещенных бензола и константой σ Гаммета соответствующего заместителя, можно думать, что такое сходство имеет более общий характер, распространяясь и на индуктивный эффект арилртутного радикала.

Из рассмотрения интенсивности главного максимума в спектрах арилртутных производных следует, что фенилртутный радикал обладает слабыми электроноакцепторными свойствами, а диметиламинофенилртутный радикал может проявлять как слабые электроноакцепторные, так и слабые электронодонорные свойства. Сравнение спектров фенилртутных производных со спектрами N-бензил- и фенилзамещенных нитроанилинов показывает, что фенилртутный радикал по своей природе противоположен бензильному радикалу и его электроноакцепторные свойства выражены сильнее, чем у фенильного радикала.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Несмеянову и И. В. Обреимову за внимание к работе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

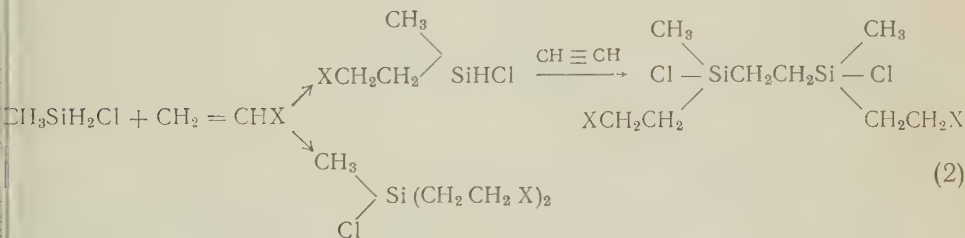
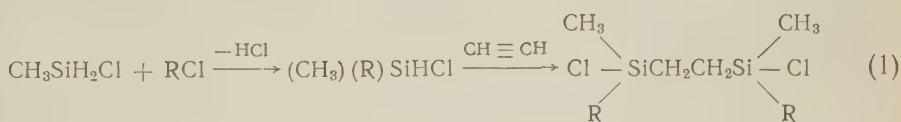
- ¹ G. Oppenheim, Ber., **10**, 701 (1879). ² K. A. Hofmann, Ber., **31**, 2215 (1898). ³ A. Hantzsch, J. Lister Lieb. Ann., **392**, 321 (1912). ⁴ W. Peters, Ber., **40**, 239 (1909). ⁵ A. Hantzsch, S. M. Auld, Ber., **39**, 1105 (1908). ⁶ С. М. Лабузов, ЖОХ, **22**, 93 (1952). ⁷ C. L. Jackson, R. W. Peaks, Ann. Chem. J., **39**, 567 (1908). ⁸ M. S. Kharash, F. M. W. Lommen, J. M. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **44**, 797 (1922). ⁹ W. D. Kummeler, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1184 (1946). ¹⁰ A. K. Macbeth, J. R. Price, J. Chem. Soc., **1935**, 1563. ¹¹ P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim., France (5), **1**, 158 (1950). ¹² P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim., France (5), **3**, 222 (1951). ¹³ L. Doub, J. M. Vandenberg, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2715 (1947).

В. А. ПОНОМАРЕНКО, Г. В. ОДАБАШЯН
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ ИЗ МЕТИЛХЛОРСИЛАНА

Исследования последних лет в области кремнийорганических соединений, содержащих связи Si — H, позволили наметить новые пути (реакции присоединения, теломеризации, термической конденсации и др.) для получения ряда важнейших кремнийорганических мономеров: $C_6H_5SiCl_3$, $CH_3Si(C_6H_5)(Cl)_2$, $CH_3Si(Cl)_2CH=CH_2$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)_2SiCl_2(C_6H_5) \cdot SiHCl_2$, $CH_3Si(CH_2CH_2CF_3)Cl_2$ и многих других ⁽¹⁾. Для их получения использовались в основном лишь галогидкремнийгидриды, содержащие одну Si — H связь: Cl_3SiH , CH_3SiCl_2H , $C_2H_5SiHCl_2$, $C_6H_5SiHCl_2$ и некоторые другие. Использование дихлорсилана Cl_2SiH_2 , содержащего две реакционноспособные связи Si — H, наряду с двумя атомами хлора, открыло новые весьма обещающие возможности для синтеза разнообразных кремнийорганических мономеров ⁽²⁾.

Развивая начатые нами исследования по синтезу мономеров на основе кремнийдигидридов, в данной работе мы использовали метилхлорсилан CH_3SiH_2Cl , который легко и с хорошим выходом получается при диспропорционировании CH_3SiHCl_2 в присутствии цианамидных катализаторов ⁽³⁾. Проведение реакций по одной или обоим связям Si — H метилхлорсилана позволяло надеяться осуществить неметаллоорганическую схему синтеза ряда кремнийорганических мономеров:



где $R = C_6H_5$, $CH_2=CH-$, $X = H$, CH_3 , CF_3 и т. п.

Для осуществления схемы (1) была избрана реакция термической конденсации метилхлорсилана с хлорбензолом и хлористым винилом при температурах 550—650° и атмосферном давлении, которая была проверена нами ранее на дихлорсилане ⁽²⁾. По сравнению с дихлорсиланом метилхлорсилан вступает в реакцию термической конденсации с C_6H_5Cl и $CH_2=CHCl$ труднее; выход продуктов реакции по первой Si — H связи в этом случае в идентичных условиях значительно меньше. В этом отношении наблюдается та же картина, что и при реакциях Cl_3SiH и CH_3SiHCl_2 с хлорбензолом ⁽⁴⁾.

Кроме того, если при термической конденсации дихлорсилана с хлорбензолом было выделено до 10% продукта взаимодействия по двум Si — Н связям, то в случае метилхлорсилана метилдифенилхлорсилан нам выделить не удалось.

Таблица 1

Присоединение кремнийгидридов $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiHCl}$ и $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiClH}$ к непредельным соединениям в присутствии 0,1 м раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте

Исходные реагенты	Колич. г (мол.)	Колич. катализатора, мл	Т-ра реакции, °C	Макс. давл., атм	Продолжительность реакции, час.	Вес продуктов реакции, г	Продукты реакции	Выход	
								г	% от теории
$\text{CH}_3\text{SiClH}_2$	20,2(0,25)	0,3	20	20	0,5	21,5	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiClH}$	9,1	42,0
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	5,6(0,20)						$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$	5,0	18,0
$\text{CH}_3\text{SiClH}_2$	16,5(0,21)	0,2	20	20	1,0	24,0	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$	19,5	69,0
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	11,8(0,42)								
$\text{CH}_3\text{SiClH}_2$	10,0(0,12)	0,2	40	8	2,0	11,0	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiClH}$	8,0	53,0
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	5,5(0,12)								
$\text{CH}_3\text{SiClH}_2$	16,1(0,2)	0,4	150	22,1	3,5	26,2	$\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiClH}$	5,0	15,0
$\text{CH}_2 = \text{CHCF}_3$	18,2(0,19)						$\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiCl}$	7,0	27,0
$\text{CH}_3\text{SiClH}_2$	8,1(0,1)	0,5	138	22,6	5,0	26,4	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$		
$\text{CH}_2 = \text{CHCF}_3$	20,0(0,21)								
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiClH}$	21,6(0,2)	0,4	167	12,5	2,5	40,0			
$\text{CH}_2 = \text{CHCF}_3$	20,0(0,2)						$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	6,5	56,0
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiClH}$	10,3(0,1)	0,5	20	10	2,0	10,0			
$\text{CH} \equiv \text{CH}$									
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiClH}$	14,1(0,09)	0,5	20	15	0,1	15,0	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	9,4	61,0
$\text{CH} \equiv \text{CH}$									

В отличие от схемы (1) схема (2), как видно из данных табл. 1, осуществляется значительно легче. Метилхлорсилан почти так же легко реагирует с этиленом и пропиленом, как и дихлорсилан. Это относится в равной мере как к реакции по одной, так и по двум Si — Н связям метилхлорсилана. Образующийся с достаточно хорошим выходом $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiHCl}$ при реакции с ацетиленом легко превращается в присутствии H_2PtCl_6 в $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$. $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiHCl}$ реагирует также с $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_3$ в тех же условиях, давая фторсодержащее соединение типа $\text{RR}'\text{R}''\text{SiCl}$.

Метилхлорсилан присоединяется к трифторпропилену труднее, чем к пропилену. В этом отношении $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ ведет себя подобно Cl_2SiH_2 .

В результате проведенной работы удалось наметить полностью неметаллоорганическую схему синтеза таких алкил-(арил)-силан- и дисиланхлоридов, как $(\text{CH}_3)(\text{R})\text{SiHCl}$, $(\text{CH}_3)(\text{R})_2\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)(\text{R}')(\text{R}'')\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{R})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{R})(\text{Cl})(\text{CH}_3)$, где R, R' и R'' являются группами $\text{CH}_2 = \text{CH}-$, C_6H_5- , C_2H_5- , C_3H_7- , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ и другими.

Экспериментальная часть

1. Получение метилхлорсилана. $\text{CH}_3\text{SiClH}_2$ получается диспропорционированием $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}^*$ в присутствии диметилцианамида (3). В колбу ректификационной колонки, заполненной нихромовой насадкой (35÷50 т. т.), помещалось 200 г $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ и 14 г предварительно активированного диметилцианамида. Метилхлорсилан отбирался непрерывно и конденсировался в ловушке, охлаждаемой твердым CO_2 и ацетоном. Время реакции 5÷6 час. Исходный $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ и CH_3SiCl_3 разгонялись из той же колбы. К остатку, содержавшему катализатор и немного CH_3SiCl_3 , добавлялась новая порция $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$, и реакция повторялась точно так

* Для перегруппировки необходимо брать тщательно очищенный от Cl_3SiH метилхлорсилан.

же, как описано выше. Выход метилхлорсилана 50÷60% от теории. Всего из 700 г $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ было получено 290 г чистого $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$. Катализатор не теряет своей активности при многократном повторении опыта.

2. Присоединение $\text{CH}_3\text{SiClH}_2$ и $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiClH}$ к непредельным соединениям. Условия и результаты всех опытов по каталитическому присоединению метилхлорсилана и метилэтилхлорсилана к непредельным соединениям в присутствии платинохлористоводородной кислоты приведены в табл. 1, а некоторые физические константы полученных веществ в табл. 2.

3. Получение метилфенилхлорсилана $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiClH}$. Через стеклянную трубку с внутренним диаметром 23 мм и длиной реакционной зоны 600 мм, нагретую до 635÷645° пропускалась смесь 24,2 (0,3 моля) метилхлорсилана и 39,5 г (0,35 моля) хлорбензола в течение 2 час. 40 мин.

Таблица 2

Физические свойства полученных соединений

Соединения	Т-ра кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR	
				найд.	вычисл.
$\text{CH}_3\text{SiClH}_2$	8÷9°/745	—	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiClH}$	60,5°/761	0,9125	1,4140	29,21	29,70
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiClH}$	176°/740	1,0540	1,5171	44,99	45,22
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	197°/740	1,1814	1,5194	49,13	49,16
$\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiClH}^*$	96,5°/746	1,1565	1,3651	34,14	34,89
$\text{CH}_3(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiCl}^*$	45,5÷47°/6	1,2791	1,3699	48,21	48,61
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiCl}^*$	140°/758	1,1044	1,3871	43,65	43,77
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	100,5÷101,5°/10	0,9981	1,4580	66,53	66,71
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3^{**}$	207÷209°/9	—	—	—	—

* Эти вещества получены впервые.

** Т. пл. 59 ÷ 60°.

Из полученного конденсата ректификацией выделено: 7 г $\text{CH}_3\text{SiClH}_2$, т. кип. 8÷10°; 8 г $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$, т. кип. 39÷42°; 9,4 г C_6H_6 , т. кип. 78÷79,5°; 15 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, т. кип. 128÷129,5°; 7,4 г (15,5%) $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiClH}$, т. кип. 176°(740 мм); d_4^{20} 1,0540; n_D^{20} 1,5171; MR найдено 44,99, (вычислено 45,22); 7,1 г (выход 12,5%) $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$, т. кип. 197° (740 мм); d_4^{20} 1,1814; n_D^{20} 1,5194; MR найдено 49,13 (вычислено 49,16); 4,1 г — остаток, кипящий выше 197°.

4. Получение метилвинилхлорсилана $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiClH}$. Через стеклянную трубку с внутренним диаметром 23 мм и длиной реакционной зоны 600 мм, нагретую до 550÷560°, пропускалась смесь 23,2 г (0,3 моля) метилхлорсилана и 41,5 г (0,66 моля) хлористого винила в течение 3 час. Из полученного конденсата было выделено 3,7 г (11,5%) $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiClH}$, т. кип. 60,5°(761 мм); d_4^{20} 0,9125; n_D^{20} 1,4140; MR найдено 29,21 (вычислено 29,70).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11 IX 1959

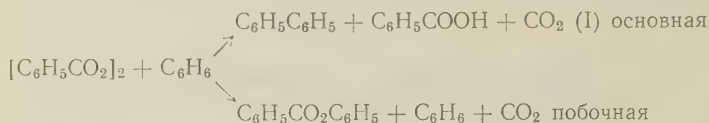
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Тр. II Всесоюзн. конфер. по химии и практическому применению кремнийорганических соединений, в. 1, Л., 1958. ² А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, В. Одабашян, ДАН, 126, № 5, 1009 (1959). ³ D. L. Bailey, G. H. Wagner, US pat., 2732280 (1956); РЖХим., 67177 (1957). ⁴ А. Д. Петров, В. Ф. Миrowski и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 8, 954.

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Б. Г. ЗАТЕЕВ и Г. Г. ПЕТУХОВ

О ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С БЕНЗОЛОМ

Реакция между перекисью бензоила (ПБ) и бензолом проходит по так называемой R — H схеме, предложенной Гелиссеном и Германсом (1)



Одновременно с дифенилом получаются небольшие количества терфенила и кватерфенила. Авторы считают, что их образование объясняется также реакцией, аналогичной реакции (1). Это подтверждалось исследованиями, проведенными между ПБ и дифенилом (2). Однако в нашей предыдущей работе по распаду ПБ в бензоле с применением меченых C^{14} -соединений было обнаружено несоответствие между рассчитанным и наблюдаемым изотопным составом дифенила и кватерфенила (3). Опыт, повторенный с меченым бензолом в условиях Гелиссена, Германса показал, что в состав дифенила входит 41% фенил-радикалов из бензола вместо 50% по расчету (опыт 1). Эта величина близко подходит к полученным ранее данным (3).

Таблица 1

Реакции перекиси бензоила

№№ опытов	Взято в реакцию								Получено								
	перекись бензоила		бензол		дифенил		терфенил		дифенил			терфенил			кватерфенил		
	г	активн.	г	активн.	г	активн.	г	активн.	г	активн.	% фенильн. групп из бенз.	г	активн.	% активн. фенильн. групп	г	активн.	% активн. фенильн. групп
1	60	—	221	925	—	—	—	—	10	377	41	0,3	273	30	0,56	445	48
2	20	—	67	825	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	409	50
3	10	933	32,5	—	12,9	—	—	—	13	113	—	—	—	—	0,10	505	52
4	20	—	67	—	3,5	364	—	—	—	—	—	—	—	—	0,27	1	≈ 0
5	10	—	32,5	—	—	—	0,12	150	—	—	—	—	—	—	0,10	нет	нет
6	7,2	—	—	—	12	220	—	—	—	—	—	0,12	150	68	0,05	112	50

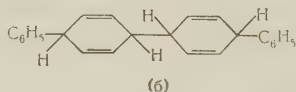
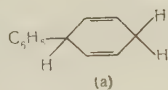
Примечания. 1. Количественные выходы продуктов вышеуказанных реакций достаточно полно описаны многими авторами. В наших опытах исследовался изотопный состав и чистота продуктов этих реакций. 2. В опыте № 3 использовалась ПБ, содержащая радиоуглерод в бензольных ядрах. 3. Процент активных фенильных групп в опытах №№ 1, 2 рассчитан по отношению к исходной активности бензола, в опыте № 3 — к исходной активности перекиси, а в опытах №№ 4, 6 — к исходной активности дифенила, в опыте № 5 — к активности терфенила. 4. Радиометрический анализ исходных продуктов и продуктов реакции проводился измерением активности счетчиком внутр. реентного наполнения двуокиси углерода, полученной сжиганием вещества. Ошибки измерения 3%; активность выражена в имп/мин.

а также к результатам Багдасарьяна, Милютинской и Израилевич (4) которые использовали соединения, меченные дейтерием. Изотопный состав терфенила очень близко соответствует расчету по уравнению:

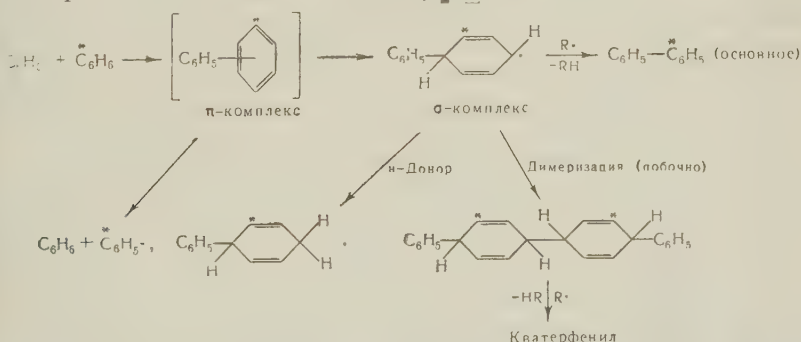


Если считать, что реакция фенилирования пойдет дальше и из терфенила получится кватерфенил, то состав последнего должен быть: одно фенильное ядро из бензола и 3 ядра из ПБ. Однако изотопный состав резко отличается от приведенного расчета. Опытным путем было найдено, что в состав кватерфенила входит 2 фенильных ядра из бензола и 2 из ПБ (опыты 1, 2). Следовательно, должен быть какой-то другой источник образования кватерфенила. Для проверки высказанного предположения мы к реакционной смеси бензол — ПБ прибавляли те соединения (дифенил и терфенил), из которых может по R — H-схеме образоваться кватерфенил. К бензольному раствору меченой ПБ добавлялся неактивный дифенил (опыт 3). Если последний является продуктом, из которого получается кватерфенил, то такая добавка должна резко снизить активность кватерфенила. Опыт показал, что она не сказывается практически без изменения. Совершенно аналогичные результаты получены при введении в реакционную смесь неактивных компонентов неактивного дифенила (опыт 4). Выделенный кватерфенил не содержит C¹⁴. Так и в опыте 4, неактивный кватерфенил был получен при разложении ПБ в бензоле в присутствии добавленного меченого терфенила (опыт 5). При взаимодействии ПБ с меченым дифенилом в условиях Гелиссена и Германа (2), выделенный терфенил по изотопному составу соответствует терфенилу, в состав которого входит одно бензольное ядро ПБ на молекулу дифенила, а кватерфенил — два бензольных ядра ПБ на молекулу дифенила (опыт 6).

Недавно была опубликована интересная работа Де Тара и Лонга (5), в которой удалось выделить из продуктов реакции ПБ с бензолом дигидрофенил (а)



тетрагидродифенил (б). Оба соединения получались из σ -комплекса фенил-радикала с бензолом. Первый (а) за счет реакции присоединения водорода σ -комплексом, а второй (б) за счет рекомбинации радикалов. Таким образом, общий ход реакции ПБ с бензолом можно представить схемой (с учетом реакции в меченом бензоле):



Кватерфенил должен получаться за счет дегидрирования при действии или свободных радикалов тетрагидродифенила. Изотопный состав последнего соответствует расчету по предложенной схеме.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
21 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., 58, 285 (1925). 2 Н. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., 58, 764 (1925). 3 Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Г. Затеев, ДАН, 127, 347 (1959). 4 Р. И. Милютинская, Х. С. Баркарян, Е. А. Израилевич, ЖФХ, 31, 1019 (1957). 5 D. F. Tar, A. Long, J. Am. Chem. Soc., 80, 4742 (1958).

П. И. САНИН, Ал.А. ПЕТРОВ, академик АН Туркм ССР С.Р. СЕРГИЕНКО
и Е. А. НИКИТСКАЯ

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ГИДРИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

Исследование вязкостных свойств ароматических углеводородов, содержащих изолированные бензольные кольца, и их гидрированных аналогов (табл. 1) показало, что изменение вязкости углеводородов в результате гидрирования в большой степени зависит от строения углеводородов. Было установлено, что гидрирование некоторых структур приводит к необычному понижению вязкости.

Исследованные нами ароматические углеводороды состава C_{24} * можно разделить на две группы. К первой группе относятся углеводороды, содержащие заместителей в кольце (углеводороды №№ 1—5, табл. 1) ко второй — углеводороды, содержащие в кольце метильные группы (№№ 6—8, табл. 1). Для первой группы углеводородов во всех случаях гидрирование, иначе говоря переход от ароматических углеводородов к нафтеновым, вызывает повышение вязкости и ухудшение температурной зависимости вязкости (большее нарастание вязкости с понижением температуры).

Повышение вязкости при гидрировании ароматических углеводородов моно- и полициклических, отмечалось в литературе. Полученные нами данные указывают на то, что это правило может быть распространено и на полициклические ароматические углеводороды с изолированными бензольными кольцами, не содержащими заместителей алкильных групп в кольце.

При гидрировании бициклических ароматических углеводородов, содержащих метильные группы в бензольном кольце (№№ 6—8, табл. 1) были получены нафтеновые углеводороды, вязкость которых значительно ниже вязкости исходных ароматических углеводородов. Для изученных углеводородов большее понижение вязкости происходило при гидрировании ароматического углеводорода, содержащего две метильные группы в цикле. Таким образом наблюдалась зависимость, противоположная описанной выше для ароматических углеводородов, не содержащих заместителей в кольце. В табл. 2 для наглядности приведены сравнительные данные по вязкости для обоих типов углеводородов, метилированных и неметилированных.

Как это видно из табл. 2, вязкость 1,3-ди-(2,5-диметилфенил)-2-амилопропана (№ 8) при гидрировании до 1,3-ди-(2,5-диметилциклогексил)-2-амилопропана (№ 16) уменьшилась, при измерении вязкости при температурах 50, 0 и -20° в 1,6; 14 и 12,6 раза. Соответственно наблюдалось значительное улучшение температурной зависимости вязкости: отношение η_{60}/η_{50} для ароматического углеводорода составило 95,7, а для его гидрированного аналога 37,7.

Как уже отмечалось выше и как это видно из данных табл. 2, уровень вязкости метилированных в кольце углеводородов, в особенности ароматических, значительно выше уровня вязкости неметилированных углеводородов.

* Синтез и свойства углеводородов частично были описаны (4).

1.		6.		11.	
2.		7.		12.	
3.		8.		13.	
4.		9.		14.	
5.		10.		15.	
				16.	

родов близкого строения. Резкое повышение вязкости углеводорода, наблюдаемое при метилировании его бензольных колец, по-видимому, находится в связи с необычным соотношением вязкостей метилированного ароматического углеводорода и его гидрированного аналога — нафтенного углеводорода.

Наблюдаемое нами явление представляет исключительный интерес для решения общих вопросов зависимости вязкости углеводородов от их строения и в то же время дает возможность по-новому истолковать некоторые результаты исследования нефтяных ароматических фракций методом гидрирования.

Исследования других авторов показали, что гидрирование синтетических полициклических ароматических углеводородов, состоящих из конденсированных бензольных колец, приводит к снижению вязкости и увели-

Таблица 2

Влияние гидрирования на вязкостные свойства бициклических ароматических углеводородов состава C_{24} , содержащих метильные группы в кольце

№ аромат. углеводорода	Формула	Вязкость (сантипуаз)			$\eta_{0^{\circ}}/\eta_{50^{\circ}}$
		при 50°	при 0°	при -20°	
3		7,10	65,3	361	9,2
11		15,2	239	1778	15,7
8		27,8	2660	146000	95,7
16		17,3	646	11590	37,3

чению индекса вязкости, а гидрирование ароматических углеводородов, состоящих из изолированных бензольных колец, наоборот, ведет к увеличению вязкости и снижению индекса вязкости (¹, ²). Вместе с тем, как было установлено (¹, стр. 326), гидрирование узких масляных фракций нефти, состоящих из полициклических ароматических углеводородов, приводит к значительному снижению вязкости, тем большему, чем больше ароматических колец содержится в углеводородах. По аналогии с гидрированием синтетических углеводородов эти данные рассматривались как существенное подтверждение того, что полициклические ароматические углеводороды масляных фракций нефти практически все принадлежат к разному рода конденсированным системам.

К таким, действительно, «исключительным типам» полициклических ароматических углеводородов, при гидрировании которых наблюдается понижение вязкости, относят, например, алкилированные производные антрацена, фенантрена и нафтацена (², ³).

Полученные нами результаты позволяют считать, что понижение вязкости при гидрировании высших фракций нефти может происходить также и от присутствия в них полициклических ароматических углеводородов с изолированными бензольными кольцами, содержащими алкильные (метильные) группы в кольце. Причина необычного изменения вязкости некоторых типов ароматических углеводородов при гидрировании неизвестна. По-видимому, это явление, как нами было показано, стоит в связи с необычно высокой вязкостью самих ароматических углеводородов.

Задача ближайшего времени заключается в исследовании новых некоденсированных ароматических структур, обладающих описанными выше своеобразными вязкостными свойствами.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
22 IX 1959

Институт геологии и разработки горючих ископаемых
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

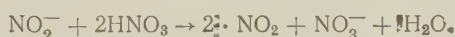
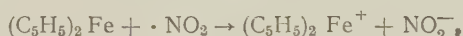
- ¹ Ф. Д. Россини, Б. Дж. Мэйр, А. Дж. Стрейф, Углеводороды нефти, Л., 1957, стр. 327. ² R. W. Schiessler, H. Sutherland, Proceed. A. Petr. Inst., 32, 74 (1952). ³ К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен, Состав масляных фракций нефти и их анализ, ИЛ, 1954, стр. 124. ⁴ С. Р. Сергиенко, Л. Н. Квиковский, А. Л. Цедиллина, Ал. А. Петров, ДАН, 120, 541 (1958).

А. И. ТИТОВ, Е. С. ЛИСИЦЫНА и М. Р. ШЕМТОВА

НЕСКОЛЬКО НАБЛЮДЕНИЙ ПО ХИМИИ ФЕРРОЦЕНА

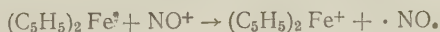
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 IX 1959)

Основываясь на недавних указаниях⁽¹⁾, применяя в качестве растворителя доступный диоксан и используя для лучшего размешивания чугунный реактор, нам удалось добиться получения ферроцена с выходом до 90% теории (см. опыт 1). Очень просто и с хорошим выходом (75%) был получен кобальтовый аналог в виде $(C_5H_5)_2Co^+Br_3^-$ (опыт 2), а ферроцен почти количественно переведен в соль феррициния $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$ (опыт 3). Попытки синтезировать 1,1'-динитроферроцен посредством реакции Cl_2 с нитроциклопентадиеном натрия не привели к положительному результату, вероятно, вследствие недостаточной нуклеофильности исходного производного циклопентадиена. Как известно, попытки нитрования ферроцена также не привели к успеху^(2,3) — констатировалось лишь превращение его в феррициний-катион. Мы наблюдали, что этот процесс для взведенной азотной кислоты практически происходит по автокаталитической реакции с двуокисью азота:



в присутствии гидразина окисление почти прекращается, добавки мочевины действуют слабо. Судя по внешним признакам и возникновению катионов железа, действие на феррициний-катион азотной кислоты в присутствии NO_2 при нагревании приводит к продуктам превращения нитроциклопентадиена.

Реакция ферроцена с нитрозирующими средствами, например, с нитротетрафторборатом $NO^+BF_4^-$, протекала с выделением радикалоподобной окиси азота:

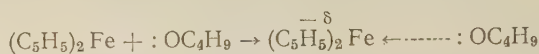


Подобным образом должно происходить в первой стадии взаимодействие ферроцена с NO_2^+ различных нитрующих средств. Возникновение феррициний-катиона мы наблюдали также при действии на ферроцен растворов хлористого алюминия в хлористом тиониле, треххлористом фосфоре, хлористом фосфоре, вероятно, за счет реакции с катионами типа $SOCl^+$, PCl_2^+ . При действии на ферроцен в течение 2 дней этилнитрата в присутствии этилата или третичнобутилата натрия в растворе соответствующего спирта наблюдалось образование значительных количеств нитроциклопентадиена натрия и (после обработки водой) окислов железа:



В отсутствие алкоголя реакция с этилнитратом не протекала, даже в растворе уксусного ангидрида. Возможно, что активирующее действие ал-

когюлята в этой реакции основано на образовании им комплексов с ферроценом за счет взаимодействия с катионоидным атомом Fe



и повышении благодаря этому нуклеофильности остатков C_5H_5 , приближении их в еще большей степени к состоянию аниона $C_5H_5^-$. Свободный циклопентадиенат-ион, как известно, быстро реагирует в подобных условиях с образованием нитропроизводного ⁽⁴⁾.

Ранее такого рода расщепление ферроценовой системы наблюдалось при исследовании взаимодействия диацетилферроцена с арилдиазоний-катионами ⁽⁵⁾, причем, надо полагать, сольватация катионоидного атома железа также играла заметную роль в переходных стадиях этих реакций.

Используя данные прежних исследований ^(6,7) и проводя сульфирование ферроцена в уксусном ангидриде при 0° в течение 2,5 час., нам удавалось получать дисульфокислоту с выходом до 80% от теории, однако и в этом случае наблюдалось возникновение катионов железа. Действие солей п-нитрофенилдиазония на растворы дисульфокислоты вызывало очень значительное расщепление ядра.

На возможность формирования ферроцена N-метилформанилидом п. Вильсмейеру было указано рядом авторов в 1957—1958 гг. ⁽⁸⁻¹¹⁾, а в двух из этих работ описаны способы получения ферроценового альдегида $C_5H_5FeC_5H_4-CHO$ ^(10,11). Разработанный нами в тот же период метод получения ферроценового альдегида при сравнительном испытании оказался удобнее, чем описанные ранее. В противоположность утверждениям авторов одной из работ ⁽¹¹⁾, которые нам стали известны позднее, мы наблюдали, что эфирные растворы ферроценового альдегида дают бесцветное сульфитное соединение, что и нашло применение в нашем методе. Реакция сопровождалась возникновением феррициний-катиона и распадом ядра. Альдегид был использован для приготвления ряда красителей.

Приводим описание некоторых опытов.

1. В чугунный реактор на 1 л загружали 36 г $FeCl_3$, 200 мл абс. диоксана и 18 г порошка Fe. В токе азота смесь кипятилась 4 часа с обратным холодильником и при размешивании. Под конец диоксан отгоняли в вакуум, к остатку $FeCl_3$ приливали смесь 160 мл диэтиламина и 84 мл свежеперегнанного циклопентадиена. После 5-часового размешивания якорной мешалкой смесь оставляли на ночь и снова размешивали 2 часа при 50—55°. Диэтилами отгоняли, а остаток подвергали перегонке с паром — вначале переходило немного масла ($C_{10}H_{12}$), а затем ферроцен. Получено 52,8 г $(C_5H_5)_2Fe$ с т. пл. 174° — 86,2% от теории на $FeCl_3$. Выход в стеклянном реакторе, вследствие недостаточного размешивания, был несколько ниже. Небольшие добавки воды или применение триэтиламина приводили также к снижению выхода.

2. К смеси 1,86 г ферроцена, 10 мл HCl уд. в. 1,19, 20 мл эфира при размешивании и пропускании O_2 прикапывали 10 мл насыщенного раствора кристаллогидрата $FeCl_3$. Вскоре начиналось выпадение феррициний-ферритетрахлорида $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$. Через два часа соль отсасывали и промывали концентрированной HCl — выход близок к теоретическому.

3. 5,5 г растертого $CoBr_2$ (полученного растворением $CoCO_3$ в 48% HBr выпариванием и высушиванием в вакууме) смешивали с 10 мл диэтиламина и 5 мл циклопентадиена — происходило разогревание до 42° и загустевание. На следующий день отгоняли амин, остаток обрабатывали 30 мл воды при нагревании, при этом $(C_5H_5)_2Co$ с выделением H_2 переходил в кобальтциний-катион. Затем реакцию смесь отфильтровывали от примесей и прибавляли раствор 2 мл Br_2 в 30 мл HBr. Пербромид $(C_5H_5)_2Co^+VBr_6^-$ отсасывали при 10° и промывали раствором Br_2 в HBr — выход сухого соли 8,4 г (75% от теории).

4. В четырехгорлый реактор загружали 5,4 г N-метилформанилида и 10 мл POCl_3 , затем при 38° и энергичном размешивании в течение 30 мин. высыпали 3,72 г ферроцена, после чего смесь выдерживалась 2 часа при 20° . По охлаждении до 20° прибавляли 25 г ледяной воды, затем через 2 часа 10 мл эфира, 10 г Na_2SO_3 и 20 мл 40% NaHSO_3 . После размешивания выдерживали на ночь, бисульфитное соединение отсасывали, обрабатывали несколько раз эфиром и переводили в альдегид нагреванием с 80 мл 10% SO_4 при 50° в течение 30 мин.; гидролиз в присутствии соды давал неудовлетворительные результаты. Альдегид можно выделить также нагреванием формалином. Выход первичного продукта (с т. пл. $88-90^\circ$) 90—95% от теории; после перекристаллизации из водного спирта чистого альдегида в виде красновато-оранжевых листочков с т. пл. 120° выделено 2,63 г (56% теории). При работе в больших масштабах количества POCl_3 и N-метилформанилида можно уменьшить. Применение диметил- и диэтилформамида требует повышения температуры реакции и дает меньший выход.

Найдено %: C 61,65; H 4,79; Fe 26,00
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OFe}$. Вычислено %: C 61,68; H 4,67; Fe 26,16

Максимумы поглощения в у.ф., 228; 270; 342; 462 μ .

Азометиновые красители (анилы) синтезировались нагреванием альдегида с аминами в спирте, в частности с аминоктобензолом получались конинево-красные кристаллы с т. пл. $133,5-134^\circ$; с *o*-толуидином — конинево-красные блестящие кристаллы с т. пл. $105-107^\circ$; с мезидином — темно-оранжевые кристаллы с т. пл. $85-86^\circ$; с *n*-анизидином — оранжевые кристаллы с т. пл. $104,5-105^\circ$.

5. Ярко-зеленый полиметиновый краситель получался, например, при размешивании в течение 20 час. смеси 2,14 г альдегида, 1,7 г 1,3,3-триметилпентилиндолина (I) и 5 мл CH_3COOH . Продукт конденсации выделялся растворением смеси в 120 мл воды и высаливанием поваренной солью — с т. пл. 59° . Повторное растворение в воде и высаливание не изменяло т. пл. Хлорид легко переводился в перхлорат, бромид, роданид и йодид; последний хорошо кристаллизуется из водного спирта — блестящие темно-зеленые кристаллы с фиолетовым отблеском.

Найдено %: C 55,93; H 5,08; N 2,76; J 25,31; Fe 10,86
 $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NJFe}$. Вычислено %: C 55,53; H 4,82; N 2,82; J 25,53; Fe 11,26

Тот же краситель был синтезирован конденсацией перхлората I с альдегидом в 10 мл этилового спирта в присутствии 8 капель пиперидина при 20° в течение 3 час. Максимумы поглощения в спирте 420, 620 μ .

Государственный научно-исследовательский
 институт органических полупродуктов и красителей
 им. К. Е. Ворошилова

Поступило
 5 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Wilkinson, F. Cotton, J. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem., 5 (1956). ² P. L. Pauson, Quart. rev., 9, 391 (1955). ³ А. Н. Несмеянов, Г. Перевалова, Хим. наука и пром., 3, 152 (1958). ⁴ J. Thiele, Ber., 670 (1900). ⁵ А. Н. Несмеянов и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 638. ⁶ Weinmayer, J. Am. Chem. Soc., 77, 3009 (1955). ⁷ А. Н. Несмеянов, Г. Перевалова, С. С. Чуранов, ДАН, 114, 335 (1957). ⁸ G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, Chem. Ind., 1957, 209. ⁹ M. Roßblum, Chem. Ind., 1957, 72. ¹⁰ P. J. Graham et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 6 (1957). ¹¹ G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, J. Chem., 1958, 650.

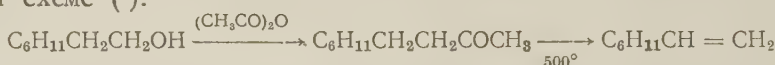
Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Е. А. МУШИНА, А. И. ПЕРЕЛЬМАН
и Б. А. КРЕНЦЕЛЬ

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА

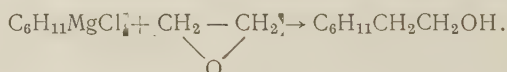
Получение новых кристаллических полимеров стереорегулярного строения на металлорганических и окисных катализаторах привлекает все возрастающее внимание исследователей всего мира. Это объясняется как ценными техническими свойствами образующихся полимеров, так и интересом к изучению механизма реакции полимеризации на различных катализаторах. За последнее время в печати появился ряд сообщений по полимеризации различных винильных соединений на металлорганических и окисных катализаторах. Однако в литературе нет никаких данных по полимеризации винильных производных циклогексана. Возможность получения поливинилциклогексана и исследование влияния природы катализатора на свойства полимера представлялись нам заслуживающими внимания.

Экспериментальная часть

Винилциклогексан получался из циклогексилэтилового спирта по следующей схеме (1):



Циклогексилэтиловый спирт синтезировался двумя путями: I. Действием абсолютно сухой газообразной окиси этилена на магнийхлорциклогексан (полученный по реакции Гриньяра) в эфирном растворе (2, 3)



II. Гидрированием фенилэтилового спирта. В литературе имеются данные о проведении этого процесса в присутствии никеля на окиси алюминия (4) или гидрирование фенилэтилового спирта по Сабатье (5). Мы применяли для восстановления фенилэтилового спирта катализатор никель Ренея при температуре 160° и давлении 100 атм; выход циклогексилэтилового спирта составил ~ 50%.

Ацетилизацией циклогексилэтилового спирта и пиролизом ацетата (6) мы получили винилциклогексан со следующими константами:

т. кип. 83—85°/15 мм (лит. (1) 125/740), n_D^{20} — 1,4470 (лит. 1,4470), d_4^{20} — 0,8060 (лит. 0,8091), M_{RD} — 36,41 (лит. 36,38).

Вычислено M_{RD} 36,47.

Строение промежуточных соединений синтеза винилциклогексана подтверждалось их константами и последующими превращениями.

Полимеризация винилциклогексана проводилась нами на двух катализаторах: на окисно-хромовом и металлорганическом. Катализатор, полученный из алюмосиликата, пропитанного хромовым ангидридом с последующим активированием (6), загружали в ампулу емкостью 10—12 мл, предварительно промытую последовательным вакуумированием и заполнение чистым азотом. Запаянные ампулы помещались в термостат, где нагревались в течение 5—7 час. до 80—85° при перемешивании. В качестве растворителей мономера применялись тщательно очищенные от влаги гепта

или бензол. Как известно, при полимеризации олефинов на окисно-хромовом катализаторе добавление триизобутил- или триэтилалюминия повышает выход и кристалличность полимера (7).

Как показали наши опыты, при полимеризации винилциклогексана с добавлением триизобутилалюминия (50 %-й раствор в гептане) выход полимера увеличивается в два раза; при этом его свойства (т. пл., кристалличность, вязкость и т. п.) не изменяются (рис. 1 а, б, см. вклейку стр. 318).

Полимеризация винилциклогексана на металлоорганическом катализаторе осуществлялась в ампулах и в колбе в токе очищенного азота. Применяли катализатор триизобутилалюминий и четыреххлористый титан. Процесс проводился при 80° при перемешивании. Выход полимера по предварительным данным ~ 30%. По окончании реакции полимер промывался метиловым спиртом, 10% HCl, водой и сушился при 100°. Поливинилциклогексан, полученный на $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$, содержит 1% золы (из-за трудности отмывки от следов алюминия); при получении же полимера на окисно-хромовом катализаторе зольность не обнаружена.

Поливинилциклогексан представляет собой белый тонкодисперсный порошок с т. пл. 325°, растворяющийся в органических растворителях.

Таблица 1

Растворимость поливинилциклогексана в различных растворителях

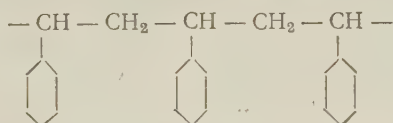
Катализатор	Растворители												
	цикло- гексан, хол.	гептан		бензол		толуол		ксилол		декалин		тетралин	
		хол.	кип.	хол.	кип.	хол.	кип.	хол.	кип.	хол.	кип.	хол.	кип.
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$	++	—	—	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++
CrO_3 на алюмосили- кате	++	—	—	+	++	+	++	+	++	+	++	+	++

Примечание. (—) — нерастворим. (+) — частично растворим. (++) — хорошо растворим.

Характеристическая вязкость полимера была различной, в зависимости от природы применяемого катализатора. Так, при полимеризации на окисно-хромовом катализаторе характеристическая вязкость соответствовала 0,5, а на металлоорганическом 1—1,5. Элементарный анализ полимера дал следующие результаты:

Найдено %: С 87,22; Н 12,80
Вычислено %: С 87,27; Н 12,72

Полученные рентгенограммы (рис. 1) свидетельствуют о высокой кристалличности полимера. Предполагаемая структура полимера:



Следует отметить, что при полимеризации винилциклогексана никаких побочных продуктов реакции не обнаружено.

Поступило
3 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Я. Левина, Ф. Ф. Цуриков, ЖОХ, 4, № 9, 1250 (1934); Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцева, Уч. зап. Московск. унив., 7, 241 (1950). ² G. S. Hiegs, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 48, 1091 (1926). ³ В. Егорова, ЖРХО, 43, 1116 (1910). ⁴ Р. Я. Левина, А. А. Потапова, ЖОХ, 7, 353 (1937). ⁵ Н. А. Рованов, ЖРФХО, 61, № 10, 2309 (1929). ⁶ А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, В. И. Сметанюк, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 1079 (1959). ⁷ G. Natta, P. Pino Mantica, F. Danusso, G. Massanti, M. Peraldo, Chimica e Industria, № 2, 124 (1956); А. В. Топчиев, А. И. Перельман, Т. В. Роде, Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 1346 (1959).

З. А. ШАБАРОВА, Л. Г. АНДРОНОВА, М. БЕЗДЕК
и М. А. ПРОКОФЬЕВ

СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ И ПОЛИФОСФАТОВ АДЕНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ N-(АДЕНОЗИНФОСФО)-ФЕНИЛАЛАНИНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 15 IX 1959)

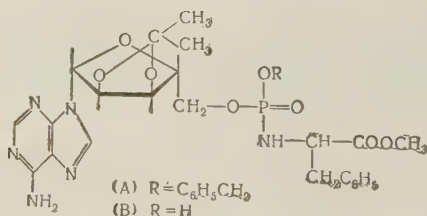
В литературе появились данные ^(1,2), позволяющие высказать предположения о наличии в организме таких соединений, в которых пептиды соединены с нуклеотидами посредством Р—N-связи. Вопросы химической лабильности таких соединений, их способности вступать во взаимодействие с аминокислотами, фосфорной кислотой и другими веществами, присутствующими в организме, остаются неясными.

Таблица 1

Константы скорости гидролиза соединений А и В при действии кислоты и щелочи (37°)

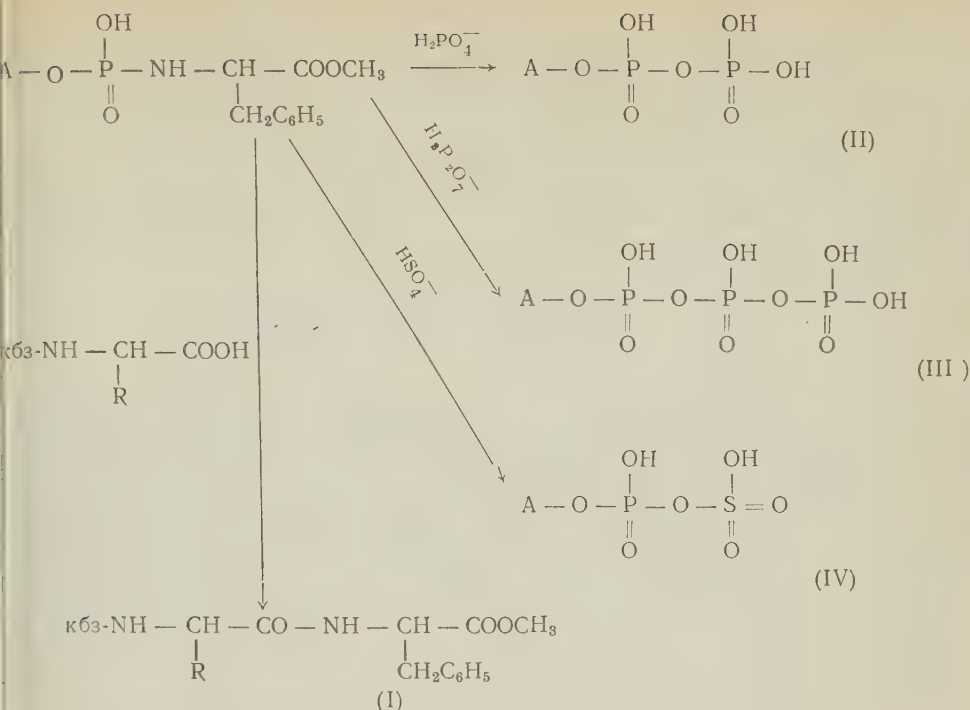
Гидролизующий агент	$K[A]$	$K[B]$
1 N HCl	Не гидролизуется	$5,6 \cdot 10^{-1}$
0,1 N HCl	Не гидролизуется	$1,5 \cdot 10^{-2}$
1 N NaOH	$2 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$

На примере N-аденозинфосфорных производных фенилаланина мы попытались выяснить возможность участия этих соединений в синтезе пептидов, нуклеозидполифосфатов и нуклеозидфосфосульфата, проводимом *in vitro*. Исследовались метиловые эфиры N-(2' : 3'-изопропилиденаденозин-5'-бензилфосфо)-фенилаланина (А) и N-(2' : 3'-изопропилиденаденозин-5'-фосфо)-фенилаланина (В).



Оказалось, что Р—N-связь в веществе В лабильна. Если это вещество кипятить с карбобензокси (кбз)-аминокислотами (гликокол, валин, тирозин) в абсолютном диоксане, то можно обнаружить образование дипептидов (I). Следует отметить, что с соединением А реакция пептидообразования не идет.

От вещества В довольно легко перейти к ди-(II) и три-фосфатам аденозина (III), если на него подействовать фосфорной или пиррофосфорной кислотами в пиридине. Этот процесс аналогичен тому, который проводили в лабораториях Тодда ⁽³⁾ и Кхораны ⁽⁴⁾ с амидами фосфорной кислоты и нуклеотидов. Для вещества В характерны реакции и с другими анионами сильных кислот. Так, при взаимодействии вещества В с серной кислотой в пиридине образуется аденозинфосфосульфат (IV).



где А—изопропилиденаденозин.

Изучен гидролиз А и В щелочью и кислотой различных концентраций при температуре 37°. Количество освобождающейся аминокислоты определялось с помощью нингидринной реакции. На основании данных гидролиза (рис. 1) рассчитаны константы скорости гидролиза А и В в различных условиях (см. табл. 1).

Как следует из рис. 1 и табл. 1, фосфоаминная связь в соединении А, в котором аминокислотный остаток связан с диэтерифицированной фосфорной группой нуклеотида, значительно устойчивее к действию гидролизующих агентов, чем в соединении В, где тот же аминокислотный остаток связан с моноэтерифицированной фосфорной группой нуклеотида. Оказалось, что константы скорости кислотного гидролиза соединения В совпадают с соответствующими литературными данными для простых фосфоаминокислот и пептидов (6), которые, как известно, относятся к макроэргическим, т. е. богатым энергией, соединениям. Это позволяет предположить, что в соединениях типа В фосфоаминная связь также богата энергией.

Приведенные выше данные говорят о высокой реакционной способности соединения В (модель Р-аминокислотного производного мононуклеотида), что дает возможность предполагать участие такого типа соединений во внутриклеточных процессах.

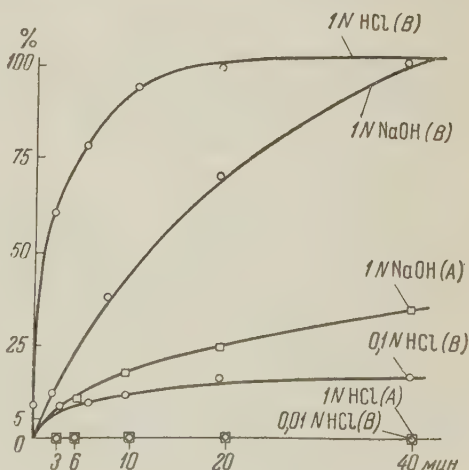


Рис. 1

2' : 3'-Изопропилиденаденозин⁽⁶⁾ получен из аденозина и ацетона в присутствии *n*-толуолсульфокислоты⁽⁷⁾. Выход хроматографически чистого 2' : 3'-изопропилиденаденозина 80%, т. пл. 220°.

Вещество А получено из 2' : 3'-изопропилиденаденозина по описанной ранее методике⁽⁸⁾. Т. пл. 80° (разл.). Поглощение в у.-ф. в 50%-м этаноле: $\lambda_{\text{макс}}$ 260 мμ (ϵ 11100). R_f 0,87 в системе *n*-бутанол, насыщенный водой (система 1). Вещество высушивают в вакууме над P_2O_5 при 37° в течение 48 час.

Найдено %: С 56,71; Н 5,99; Р 4,50
 $C_{30}H_{35}O_8N_6P$. Вычислено %: С 56,20; Н 5,59; Р 4,90

Вещество В. 50 мг вещества А растворяют в 50 мл абс. метанола. К раствору добавляют 50 мл воды и подвергают гидрогенолизу над Pd-катализатором⁽⁹⁾ (10 мг PdO). Гидрогенолиз ведут в течение 30 мин. Затем отделяют катализатор центрифугированием, раствор упаривают в вакууме при 30°, остаток растворяют в 3—5 мл хлороформа. Хлороформенный раствор выливают из капилляра в сухой петролейный эфир. Выделяют аморфный осадок В. Переосаждение проводят еще два раза. Выход 29 мг (67%), т. пл. 116—118° (разл.). Поглощение в у.-ф. в 95%-м этаноле: $\lambda_{\text{макс}}$ 260 мμ. R_f 0,50 в системе 1. Вещество высушивают в течение 24 час. над P_2O_5 в вакууме.

Найдено %: С 48,91; Н 5,78; N 15,48
 $C_{23}H_{29}O_8N_6P \cdot H_2O$. Вычислено %: С 48,90; Н 5,51; N 15,90

Вещество В при стоянии в течение нескольких дней разлагается с образованием новых соединений с R_f 0,00; R_f 0,06 и R_f 0,12 в системе 1. Те же вещества образуются при нагревании В с 50%-м этанолом или при более продолжительном гидрогенолизе А. Все три вещества дают положительную реакцию на фосфор, имеют максимум поглощения в у.-ф. (в 50%-м этаноле) при 260 мμ. Элюаты пятен 50%-м этанолом подвергались после упаривания кислотному гидролизу. В условиях гидролиза В (рис. 1) появления аминокислоты не наблюдалось. Хроматографически метиловый эфир фенилаланина был обнаружен после кипячения элюатов всех трех пятен с 1 *N* HCl (30 мин.)

Реакция (В) с кбз-аминокислотами. а) К раствору 23 мг свежеприготовленного вещества В в 50 мл абс. диоксана добавляют 46 мг кбз-гликоля. Смесь кипятят 2 часа. Выпавший осадок (9 мг) отфильтровывают. Фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 50 мл хлороформа и промывают 0,1 *N* HCl и 0,1 *N* NaOH. Раствор упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 мл 50%-го водного этанола и подвергают гидрогенолизу над Pd-катализатором. Катализатор отделяют центрифугированием, центрифугат упаривают до объема 1—2 мл и хроматографируют в системе 1. На хроматограмме обнаруживают метиловый эфир глицилфенилаланина (R_f 0,42), совпадающий с контрольным образцом. б) В аналогичных условиях проводилась реакция В с кбз-валином и кбз-тирозином. В реакционной смеси с помощью бумажной хроматографии обнаружены метиловые эфиры валилфенилаланина (R_f 0,69 в системе 1) и тирозилфенилаланина (R_f 0,65 в системе *n*-C₄H₉OH — H₂O — CH₃COOH (4:1:1)). Вещество А с аминокислотами в описанных условиях не реагирует.

Реакции (В) с фосфорной и пирофосфорной кислотами. К 0,93 мл 59%-й H₃PO₄ прибавляют 2,3 мл сухого пиридина, упаривают досуха в вакууме. Стеклообразную массу растворяют при нагревании в сухом пиридине и раствор добавляют к 18 мг свежеприготовленного вещества В, растворенного в 1 мл сухого пиридина. Смесь оставляют при комнатной температуре в темноте на 75 час. При электрофорезе на бумаге (ацетатный буфер рН 4,8; 5 в/см; 6,5 час) с охлаждением четыреххлори-

стым углеродом в реакционной смеси обнаружены два вещества, совпадающих с контрольными АДФ и АТФ.

Реакция (В) с серной кислотой. К 450 мг охлажденного 40%-ного олеума добавляют 4 мл сухого пиридина и 20 мг свежеприготовленного вещества (В) в 1 мл пиридина. Смесь оставляют на 90 час. при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают до небольшого объема и подвергают электрофорезу в ацетатном буфере (рН 4,8; 5 в/см, в течение 6,5 час.). Кроме исходного вещества (В) на электрофореграмме обнаружено интенсивное пятно IV, поглощающее в у.-ф. ($\lambda_{\text{макс}}$ 260 мμ) и совпадающее с контрольным образцом АДФ. В элюате пятна качественно обнаружена сера. Выход IV определялся обычным образом по оптической плотности элюатов IV и (В) при 260 мμ и составлял 61%.

Изучение гидролитической устойчивости фосфоаминной связи в N-аденозинфосфорных производных фенилаланина (А и В). 10 мг исследуемого вещества растворяют в 1—2 каплях абс. этанола, добавляют 1 мл титрованного раствора соляной кислоты или едкого натра. Смесь помещают в термостат (37°) на определенные промежутки времени. Раствор нейтрализуют и добавляют сначала 1 мл цитратного буфера (рН 5), затем 1 мл раствора нингидрина в абс. этаноле (20 мг/мл), и, наконец, 1 мл абс. этанола. Смесь нагревают 20 мин. на кипящей водяной бане, переносят в мерную колбу и разбавляют до 25 мл 50%-м этанолом. Через 15—60 мин. после разбавления определяют оптическую плотность растворов с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М. Измеренные величины оптических плотностей сравнивают с калибровочной кривой, полученной измерением оптических плотностей ряда стандартных растворов метилового эфира фенилаланина в этаноле. Результаты гидролиза приведены на рис. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Potter, A. Dounce, J. Am. Chem. Soc., 78, 3078 (1956). ² R. Bergkvist, Acta Chem. Scand., 12, 364 (1958). ³ V. M. Clark, G. W. Kirby, A. Todd, J. Chem. Soc., 1957, 1497. ⁴ R. W. Chambers, H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc., 80, 3749 (1958). J. G. Moffatt, H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc., 80, 3756 (1958). ⁵ С. Е. Северин, Р. Я. Юделович, Биохимия, 12, 105 (1947); Т. С. Сахачкая, Биохимия, 12, 163 (1947). ⁶ J. Baddiley, J. Chem. Soc., 1951, 1350. ⁷ A. Hampton, D. I. Magrath, J. Am. Chem. Soc., 79, 3250 (1957). ⁸ З. А. Шабарова, Л. Г. Сатарова, М. А. Прокофьев, ДАН, 123, 864 (1958). ⁹ L. Sciarini, J. Fruton, J. Am. Chem. Soc., 71, 2940 (1949).

В. Г. ЯШУНСКИЙ и В. Ф. ВАСИЛЬЕВА

РЕАКЦИИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ И ДЕЙТЕРООБМЕНА В РЯДУ СИДНОНОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 3 VIII 1959)

Среди реакций, определяющих химическое поведение сиднонов, существенное значение имеют реакции электрофильного замещения, направленные на атом углерода в четвертом положении сиднонового кольца. Сидноны, имеющие водородный атом в положении 4, с достаточной легкостью заменяют его на галогид (¹, ²), нитро- (²) и сульфогруппы (³) и ртуть (³, ⁴). С целью дальнейшего изучения электрофильного замещения в ряду сиднонов нами исследованы реакции ацилирования и дейтерообмена.

На примере 3-фенилсиднона обнаружено, что при действии уксусного ангидрида или хлористого бензоила в присутствии различных конденсирующих агентов (хлористого алюминия, хлористого цинка, четыреххлористого олова и фосфорной кислоты) при разных температурах ацилирования не происходит.

Ацетильную группу в 3-фенилсидноне удалось ввести при нагревании с уксусным ангидридом и эфиром трехфтористого бора. Полученный 4-ацетил-3-фенилсиднон оказался идентичным недавно синтезированному гриньяровским методом из 4-бром-3-фенилсиднона (⁵). С большей легкостью проходило в этих условиях ацетилирование 3-этилсиднона.

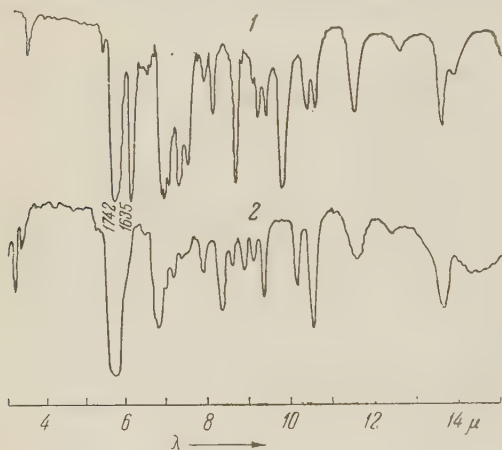


Рис. 1. И.-к. спектры пропускания: 1 — 3-этилсиднона, 2 — 3-этил-4-ацетилсиднона

В и.-к. спектре 4-ацетил-3-этилсиднона (рис. 1), наряду с обычной карбонильной полосой поглощения, наблюдаемой в спектрах сиднонов (1740 см^{-1}), появляется вторая карбонильная полоса при 1635 см^{-1} , относящаяся, очевидно, к карбонильной группе ацетильного остатка. Значительное смещение этой полосы в сторону более низких частот (по сравнению с полосами не только жирных (1710 см^{-1}), но и жирноароматических (1690 см^{-1}) кетонов указывает на сильно выраженные электронодонорные свойства сидноновой системы по отношению к заместителям в положении 4.

Для изучения реакции дейтерообмена нами были выбраны этилен-бис-3-сиднон и 3-фенилсиднон. Первый как представитель сиднонов с жирными заместителями, второй — с ароматическими.

Оба соединения трудно растворимы в холодной воде и спирте и поэтому легко могли быть выделены после обработки дейтерированной водой или водным спиртом. Этилен-бис-3-сиднон с т. пл. 171° (разл.), полученный ис-

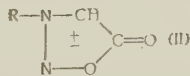
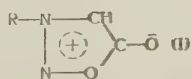
ходя из этилендиаминдиуксусной кислоты ⁽⁶⁾, нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в смеси D₂O — C₂H₅OD (соотношение 1 : 1) в присутствии D₂SO₄ (pH 1—2) 10 час. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывался, сушился и подвергался анализу на содержание дейтерия.

Было найдено, что обмен водорода на дейтерий в этих условиях прошел на 33% (утяжеленность воды сжигания составляет 11 100 γ или 11,1%; в молекуле способны к обмену два из шести атомов водорода).

Результаты дейтерообмена подтверждены также и.-к. спектром дейтерированного сиднона (рис. 2), который показывает заметные изменения по сравнению с полностью-совпадающими спектрами исходного сиднона и сиднона, обработанного в указанных выше условиях обычным водным спиртом с добавкой H₂SO₄.

Дейтерирование 3-фенилсиднона проводилось также при нагревании на кипящей водяной бане в ампуле с тяжелой водой в присутствии дейтеросерной кислоты (pH ~1, время 13 час.). Сравнение и.-к. спектра дейтерированного сиднона со спектрами исходного сиднона и сиднона из контрольного опыта показывает, что и в данном случае имеет место обмен водородного атома в положении 4 на дейтерий. Участие в этой реакции атомов водорода фенольного радикала можно исключить, так как было показано ⁽¹⁾, что реакции замещения (галогенирование, нитрование) не затрагивают бензольное кольцо в 3-фенилсидноне. Попытки проведения дейтерирования обоих сиднонов в более мягких условиях не привели к заметному обмену водородных атомов.

Обе осуществленные нами реакции ацилирования и дейтерообмена подтверждают способность сиднонов к реакциям электрофильного замещения по четвертому углеродному атому кольца. В связи с этим следует отметить, что принятая в настоящее время рядом химиков формула сиднонов I не согласуется с экспериментальными данными, так как для нее характерными должны были бы быть реакции не электрофильного, а нуклеофильного замещения.



Кроме того, как ранее нами указывалось ⁽³⁾, этому способу изображения противоречит и тот факт, что и.-к. спектры сиднонов показывают наличие «настоящей» карбонильной группы. Еще более отчетливо обнаруживается

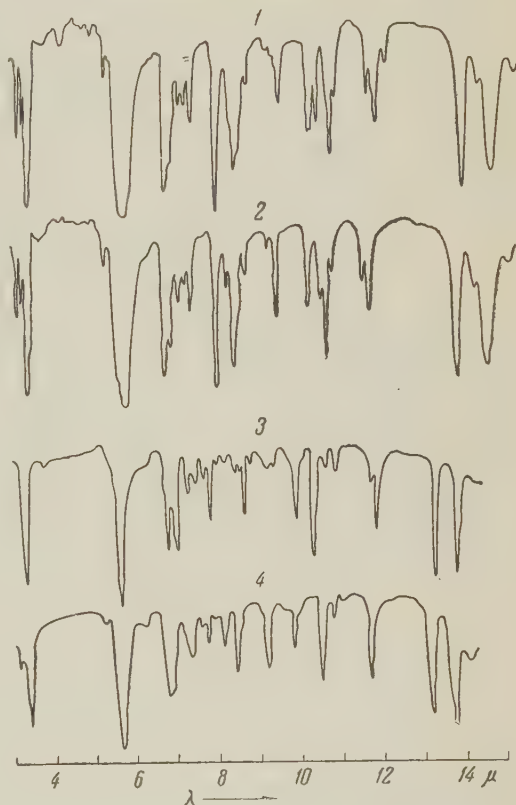


Рис. 2. И.-к. спектры пропускания: 1 — дейтерированного этилен-бис-3-сиднона, 2 — этилен-бис-3-сиднона, 3 — дейтерированного 3-фенилсиднона, 4 — 3-фенилсиднона

экзоциклическая двойная связь в положении 5 у сиднониминов. Снятый нами и.-к. спектр экзоацетильного производного 3,4-дифенилсиднонимина (⁷) содержит полосу поглощения (1632 см⁻¹), характеризующую наличие карбонилимидной группировки $\text{>C} = \text{N} - \text{CO} -$ (⁸).

По нашему мнению, наиболее правильно отображают особенности строения сиднонов формулы, предложенные Ирлем (⁶), однако в целях упрощения целесообразно пользоваться мезоионной формулой (II).

Экспериментальная часть

Ацетилирование 3-фенилсиднона. К смеси 3 г (0,0185 моля) 3-фенилсиднона и 2,75 г (0,027 моля) уксусного ангидрида сразу прибавляли 1 мл эфирата трехфтористого бора и смесь перемешивали в течение 3 час. при 100—110°. Реакционную массу разлагали водой, смолообразный продукт растворяли в спирте, очищали с углем, после упарки спирта экстрагировали эфиром и выделяли 3-ацетил-4-фенилсиднон, т. пл. 142,5—143° (из абс. спирта). По литературным данным (⁵) т. пл. 139°.

Найдено %: С 58,77; Н 3,99; N 13,67
C₁₀H₈N₂O₃. Вычислено %: С 58,82; Н 3,95; N 13,72.

Ацетилирование 3-этилсиднона. К смеси 1,5 г (0,013 моля) 3-этилсиднона и 1,84 г (0,018 моля) уксусного ангидрида при перемешивании прибавляли в один прием 0,8 мл эфирата трехфтористого бора, при этом наблюдалось небольшое разогревание. После нагревания при 100—110° в течение 2 час. реакцию смесь обрабатывали водой при охлаждении и нейтрализовали бикарбонатом натрия. Выделившееся масло соединяли с эфирным экстрактом водного слоя. Эфирный раствор сушили над прокаленным сульфатом магния, эфир отгоняли и получали 0,9 г 3-этил-4-ацетилсиднона, т. кип. 102—104° при 0,8 мм; n_D^{20} 1,5190; d_4^{20} 1,2383.

Найдено %: С 46,43; Н 5,34; N 18,14
C₈H₈N₂O₃. Вычислено %: С 46,15; Н 5,16; N 17,94.

Семикарбазон, т. пл. 217,5—218° (разл., из спирта).

Найдено %: С 39,19; Н 5,21; N 32,76
C₇H₁₁N₅O₃. Вычислено %: С 39,43; Н 5,20; N 32,85.

Выражаем искреннюю благодарность Ю. Н. Шейнкеру за выполненные им спектральные исследования и М. Н. Щукиной за постоянное внимание к работе и полезные советы.

Химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
15 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, J. Chem. Soc., 1950, 1542.
² J. C. Earl, Nature, 158, 909 (1946). ³ В. Г. Яшунский, В. Ф. Васильева, Ю. Н. Шейнкер, ЖОХ, 29, 2714 (1959). ⁴ РЖХим., 8017 (1958). ⁵ РЖХим., 70887 (1958). ⁶ H. U. Daeniker, J. Druyeu, Helv. chim. acta, 40, 918 (1957). ⁷ В. Ф. Васильева, В. Г. Яшунский, Хим. наука и промышл., 4, № 5, 678 (1959). ⁸ Ю. Н. Шейнкер, ДАН, 113, 1080 (1957). ⁹ J. C. Earl, Chem. Ind., 1953, 1284.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. ЕФИМОВ и И. Г. ЕРУСАЛИМЧИК

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ
КРЕМНИЯ *n*-ТИПА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 IX 1959)

Вопрос о природе дырок, потребляемых при анодном растворении полупроводника, представляет особый интерес для изучения механизма электрохимической реакции на германиевом и кремниевом электродах.

В настоящее время получено прямое доказательство ⁽¹⁻³⁾, что при анодном растворении германия дырки, необходимые для электрохимической реакции, доставляются главным образом из объема полупроводника. Этого нельзя сказать о кремнии. Так Флинн ⁽⁴⁾, изучавший анодное растворение кремния *n*-типа в 5% HF, обнаружил ток насыщения дырок, имевший величину порядка 10^{-5} а/см². Эта экспериментальная величина тока насыщения и ряд выполненных автором теоретических расчетов привели к мысли, что в процессе растворения кремния (в отличие от германия) главным образом расходуются дырки, которые образуются в результате генерации в слое пространственного заряда полупроводника, вблизи границы с электролитом, и что лишь ничтожное количество потребляемых дырок возникает при генерации в объеме полупроводника.

Гипотезу Флинна можно проверить экспериментально и получить однозначный ответ, если в качестве исследуемого электрода использовать тонкую пластинку кремния *n*-типа с *p* — *n*-переходом.

В настоящей работе в основном применялась методика, описанная в ⁽³⁾. Вырезы производились на пластинке кремния электронного типа проводимости с удельным сопротивлением 3 ом·см и временем жизни неосновных носителей тока около 100 мсек. На одной стороне пластинки путем сплавления алюминия создавался *p* — *n*-переход общей площадью 0,03 см². На этой же стороне электрода сплавливался кольцевой омический контакт (рис. 1). Вся пластинка с выводами изолировалась силиконовым лаком и парафином, за исключением участка, противоположащего *p* — *n*-переходу и несколько меньшего по площади. Толщина слоя кремния *n*-типа между границей *p*-области и электролитом составляла 20—25 м.

Все опыты проводились в 2,5 N HF при 20°. Электролизер и все детали ячейки были изготовлены из тефлона. Потенциал измерялся против насыщенного каломельного полуэлемента с последующим пересчетом на водородную шкалу. Электрическая схема позволяла производить измерения потенциала электрода как при подаче обратного смещения на *p* — *n*-переход, так и при разомкнутой внешней цепи перехода. Перед каждым опытом поверхность электрода обрабатывалась в смеси азотной и плавиковой кислот (4 : 1) и далее в концентрированной плавиковой кислоте.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые для процесса анодного растворения кремния в интервале плотностей тока 10^{-6} — $5 \cdot 10^{-4}$ а/см². Кривая 1 получена, когда внешняя цепь *p* — *n*-перехода была разомкнута, положительный полюс источника тока соединялся с омическим контактом.

Кривая 2 получена в случае подачи на $p-n$ -переход обратного смещения 100 в. Она полностью совпадает с кривой 1. Иными словами, подача обратного смещения на $p-n$ -переход не оказывает влияния на потенциал анодного растворения кремния. Для сравнения там же приведены кривые, снятые на обычных кремниевых электродах с удельным сопротивлением 3 ом·см (кривая 3) и 10 ом·см (кривая 4). Как легко видеть из рис. 1, резкое изменение толщины электрода при одинаковом удельном сопротивлении кремния практически не сказывается на процессе анодного растворения (кривые 1, 3), в отличие от того, что наблюдалось для германиевого электрода (3).

Эти экспериментальные данные со всей очевидностью показывают, что дырки, потребляемые при электрохимической реакции, образуются главным

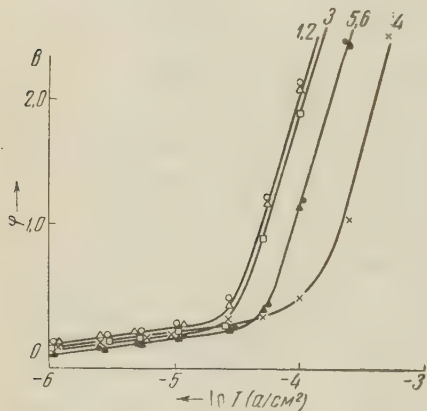


Рис. 1. Анодная поляризация при растворении кремния n -типа (объяснения в тексте)

образом в поверхностных слоях электрода, а не в его объеме. Если бы это предположение не отвечало истине, тогда уменьшение толщины электрода и особенно увеличение ширины зон обедненной носителями тока при подаче большого обратного смещения на $p-n$ -переход, резко сокращало бы объем полупроводника, в котором генерируются дырки, потребляемые при реакции. В свою очередь, такое явление привело бы к заметному уменьшению величины тока насыщения, как это и имеет место для германия (3). Заметное увеличение тока насыщения дырок при повышении удельного сопротивления кремния с 3 ом·см (рис. 1, 3) до 10 ом·см (рис. 1, 4), очевидно, связано с ростом толщины слоя пространственного заряда на границе

с электролитом, в котором генерируются дырки, потребляемые при анодной реакции (5).

Если предположить, что все дырки, расходуемые при анодном растворении кремния, образуются только в результате поверхностной генерации, то тогда вряд ли величина тока насыщения так сильно зависела бы от удельного сопротивления кремния. Кроме того, как показал Флинн, такое предположение приводит к недопустимо высоким значениям поверхностной рекомбинации на кремнии. То обстоятельство, что дырки, потребляемые при анодном растворении кремния, в основном образуются в области пространственного заряда полупроводника на границе с электролитом, должно оказывать особое влияние на характер действия добавок восстановителей и окислителей. Как было показано в работе (6), присутствие в растворе ионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ вызывает увеличение тока насыщения дырок на германии n -типа. Это явление связывалось авторами с приходом на поверхность из глубин полупроводника дополнительного количества дырок в результате действия сильного электрического поля. Очевидно, что такое явление не должно наблюдаться на кремниевом электроде, так как дырки, генерируемые в объеме, почти не участвуют в анодном процессе. Экспериментальные данные полностью подтверждают это предположение. Анодные кривые, снятые на кремнии с $\rho = 10$ ом·см и $\rho = 3$ ом·см в $2,5 \text{ N HF} + 1,0 \text{ N K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ совпадают с кривыми 3 и 4 рис. 1, полученными без добавок оксалата калия.

Зато явление увеличения тока насыщения дырок при введении в раствор окислителей типа $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, обнаруженное Геришером и Беком (7), должно иметь место и для кремниевого электрода, так как в этом случае дополнительное количество дырок возникает непосредственно на поверхности полупроводника. Это подтверждается ходом кривых 5 и 6 рис. 1, полученными

в растворе $2,5\text{ N HF} + 0,05\text{ N K}_3\text{Fe(CN)}_6$. Обе кривые, снятые при обратном-смещенном $p - n$ -переходе и при разомкнутой цепи, совпадают.

Таким образом, в результате проведенных опытов получено прямое доказательство того факта, что дырки, потребляемые при анодном растворении кремния, генерируются в основном в области пространственного заряда на границе с электролитом, а не в объеме полупроводника.

Поступило
8 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. Turner, J. Electr. Soc., **103**, 252 (1956). ² Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, 413, 1103 (1958). ³ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ДАН, **122**, 632 (1958). ⁴ J. Flynn, J. Electr. Soc., **105**, 715 (1958). ⁵ W. Shockley, Bell Syst. Techn. J., **28**, 435 (1949). ⁶ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ДАН, **128**, № 1 (1959). ⁷ H. Gerisher, F. Beck, Zs. Phys. Chem., Neue Folge, **13**, 389 (1957).

Академик В. А. КАРГИН, П. В. КОЗЛОВ и ВАН НАЙ-ЧАН

О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Известно, что целлюлоза, являющаяся наиболее жестким полимером, не обнаруживает температурных переходов из одного физического состояния в другое. Мы предполагаем, что это связано с тем, что указанные температурные точки расположены выше температуры термического разложения целлюлозы. В то же время представляет большой теоретический интерес установить какими-либо косвенными методами если не обе температурные точки переходов, т. е. температуру стеклования T_g и температуру течения T_f , то хотя бы точку ее перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние T_g .

Известно также, что снижение T_g для любых аморфных полимеров можно осуществить введением в полимер пластифицирующих добавок. Это было показано для нитроцеллюлозы ⁽¹⁾ и для такого синтетического полимера как полимочевина, обладающих весьма жесткой конформацией их молекулярных цепей ⁽²⁾. Используя возможность введения в полимер различных количеств пластифицирующих добавок и построив графическую зависимость изменения T_g от количества таких добавок, казалось, было бы справедливым экстраполировать экспериментальную прямую на нулевую концентрацию пластификатора и тем самым определить T_g собственно полимера. Этот путь мы избрали для определения температуры стеклования целлюлозы.

Для этой цели была использована обычная сульфитная целлюлоза, применяемая для изготовления вискозного волокна, со средним молекулярным весом, равным 210426. Вначале она очищалась от смолистых примесей и жиров дихлорэтаном в аппарате Сокслета в течение 24 час., высушивалась и для ее перевода в порошкообразное состояние растворялась в 36,5% водном растворе триэтилфениламмонийоксида. Из этого раствора целлюлоза высаживалась 10% раствором соляной кислоты, отфильтровывалась, тщательно промывалась вначале водой, затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, обрабатывалась ацетоном и высушивалась. Молекулярный вес переосажденной целлюлозы нами не определялся, так как известно, что удельная вязкость различных типов целлюлоз в водных растворах триэтилфениламмонийоксида практически не меняется в течение двух суток стояния ⁽³⁾.

В навески порошка целлюлозы вводились дозированные количества триэтилфениламмонийоксида как пластификатора в виде его водных растворов. Затем в систему добавлялся ацетон в количествах 10 мл на 1 г целлюлозного порошка, и образцы высушивались при 75° до воздушно-сухого состояния. Из смеси порошка с пластификатором при давлении 100 атм/см² и при температуре 160° прессовались таблетки, которые использовались для определения термомеханических свойств продуктов на динамометрических весах с переменной нагрузкой ⁽⁴⁾. Повышение температуры осуществлялось со скоростью 1° в течение 1 мин.

Результаты термомеханических испытаний приведены на рис. 1.

По перегибу термомеханических кривых определялись температурные точки стеклования целлюлозы, пластифицированной различными количе-

ами триэтилфенилammонийоксида. Эти точки наносились на график, характеризующий зависимость изменения температуры стеклования от количества пластификатора (см. рис. 2, 2). Экстраполяцией этой кривой на нулевую концентрацию пластификатора удалось определить температуру стеклования целлюлозы, которая отвечает примерно 370° для данного образца. Однако определение T_c как температуры перегиба термомеханической кривой дает нам значение тех температур, которые являются границей возникновения высокоэластической деформации при данной скорости действия нагрузки. Практически это означает начало возникновения

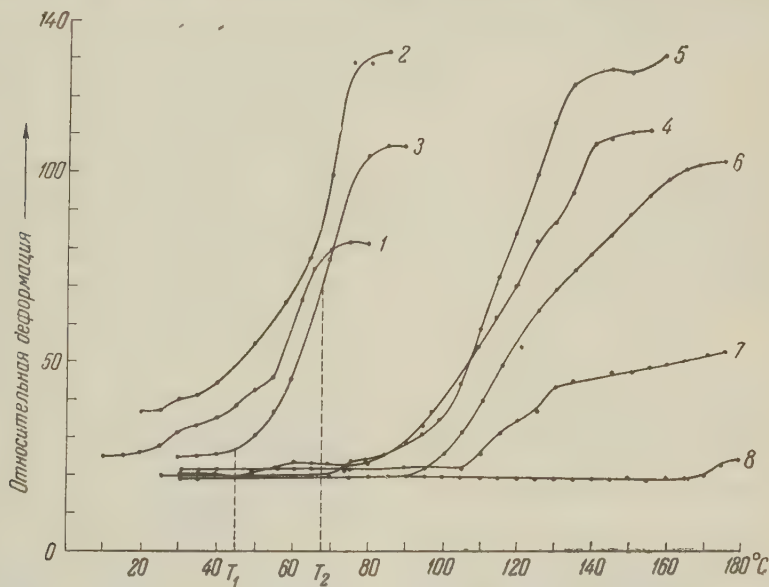


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов целлюлозы, пластифицированных триэтилфенилammонийоксидом. Количество пластификатора от веса смеси: 1 — 37%; 2 — 35%; 3 — 32%; 4 — 30%; 5 — 28%; 6 — 25%; 7 — 20%; 8 — 10%

высокоэластических, каучукоподобных свойств полимера, и можно сказать, что каучукоподобные свойства у целлюлозы могли бы возникнуть только при температурах выше 370° .

С другой стороны, мы вправе оценить и ту температуру, при которой возникает минимальная подвижность цепей, характеризующая первые признаки высокоэластической деформации. Этой температуре соответственно отвечает такая скорость релаксационных процессов, при которой могут осуществляться и любые структурные изменения, связанные с подвижностью цепей. Это значение T_c определяется по изгибу термомеханической кривой, что соответствует классическому определению T_c для низкомолекулярных веществ. Для наглядности на рис. 1 для термомеханической кривой 3 в качестве примера обозначены обе температурные точки (T_1 , T_2).

На рис. 2 даны значения как T_c , определенные по началу изгиба термомеханических кривых (T_1), так и значения температуры, соответствующие возникновению каучукоподобной упругости (T_2).

Из этих данных следует, что каучукоподобные свойства могут возникнуть в целлюлозе при температуре выше 370° , а температура стеклования, ниже которой невозможны ни проявления высокоэластических свойств, ни самопроизвольные структурные изменения, отвечает 220° .

По причинам главным образом исторического характера целлюлозе всегда приписывалось особое место среди высокомолекулярных соединений вообще. В то же время целлюлоза, как известно, является полимером с линейными и регулярно построенными молекулярными цепями, и нам пред-

ставлялось весьма существенным правильно оценить ее положение в ряду других полимеров — так, как мы поступили бы со вновь полученным синтетическим полимерным продуктом. В этом случае определение температур переходов из одного физического состояния в другое является первой начальной характеристикой свойств полимера, и потому определение температуры стеклования казалось нам весьма существенным для понимания свойств целлюлозы.

В результате получения приведенных выше экспериментальных данных мы убедились, что температура стеклования целлюлозы лежит примерно на 40° выше температуры ее химического распада, ибо, как известно, достаточно интенсивное химическое разложение целлюлозы начинается уже

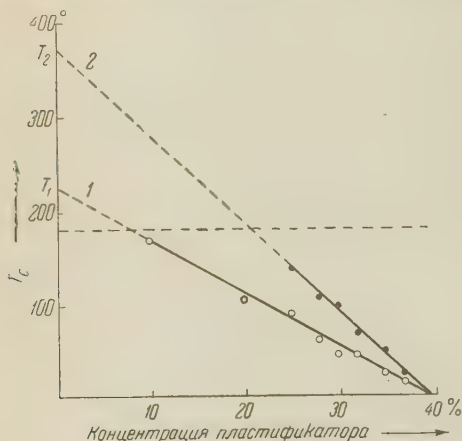


Рис. 2. Зависимости температур стеклования целлюлозы T_c от количества введенного пластификатора (триэтилфениламмонийоксида), определенные из термомеханических кривых: 1 — по точке изгиба; 2 — по точке перегиба

со 180° ⁽⁵⁾. Следовательно, сама чистая целлюлоза всегда существует только в стеклообразном состоянии. С этим связан тот комплекс свойств, который выделяет целлюлозу из всего ряда синтетических полимеров, намеренно синтезируемых так, чтобы температуры переходов у них всегда находились ниже температур химического распада. В первую очередь целлюлоза чрезвычайно легко образует неравновесные структуры, ибо подвижность молекулярных цепей в полимерных стеклах ничтожно мала, а всякое воздействие на целлюлозу будет, естественно, менять взаимное расположение цепей, а отсюда и структуру материала. Со стеклообразным состоянием связано и то обстоятельство, что для создания тех или иных структур и в особенности ориентированных высокоупорядоченных, необходимо воздействие внешних сил.

Наконец, элементарно ясной становится и причина аморфности целлюлозы, ибо ни одно вещество не может кристаллизоваться вообще, если оно находится в стеклообразном состоянии. При введении же низкомолекулярных веществ, способных понижать температуру стеклования полимера, нарушается тот геометрический порядок в расположении цепных молекул, который существовал в чистых линейных полимерах и который необходим для кристаллизации полимерного вещества.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, ДАН, 99, 105 (1954). ² П. В. Козлов, А. Ендрыховская, В. А. Каргин, ДАН, 129, № 4 (1959). ³ Н. С. Николеева, Е. М. Могилевский, З. К. Линькова, Текстильн. пром., 1958, № 4, 9. ⁴ В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530, 1949. ⁵ З. А. Роговин, В. А. Каргин, Т. А. Финкельштейн, Текстильн. пром., 1950, № 8, 9.

А. Ю. НАМИОТ

МАКСИМУМ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТА ГАЗОВОЙ СМЕСИ В ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 12 VIII 1959)

Известно ⁽¹⁾, что при растворении некоторых чистых газов в жидкостях наблюдается максимум растворимости в зависимости от давления.

Термодинамический анализ явления максимума растворимости в двойной системе, проведенный И. Р. Кричевским ⁽¹⁾, дает следующее условие максимума:

$$N_1''(\bar{v}_1' - \bar{v}_1'') + N_2'(\bar{v}_2' - \bar{v}_2'') = 0, \quad (1)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли соответственно компонента 1 (растворителя) компонента 2 (растворенного газа); \bar{v}_1' и \bar{v}_2' — парциальные мольные объемы компонентов, индекс' (штрих) относится к жидкой фазе, индекс'' (два штриха) к газовой фазе.

Если содержанием паров растворителя в газовой фазе можно пренебречь, то условие максимума принимает более простую форму

$$\bar{v}_2' = \bar{v}_2'', \quad (2)$$

т. е. при максимуме растворимости парциальный мольный объем газа в растворенном состоянии равен мольному

объему чистого газа при тех же давлении и температуре (v_2'''').

Известные случаи максимума растворимости чистых газов в жидкостях относятся к высоким давлениям в диапазоне от тысячи до несколько тысяч атмосфер. При растворении в жидкости смеси газов максимум растворимости для компонента (смеси) может наблюдаться для некоторых газов при сравнительно низких давлениях. Так, расчетом нами было найдено, что при растворении в воде при 40° смеси пропана и метана, содержащей постоянное (небольшое) количество пропана, содержание растворенного в воде пропана должно возрастать до давления около 90 атм. При дальнейшем увеличении давления смеси содержание пропана в воде, находящейся в равновесии со смесью, должно уменьшаться.

Анализ явления максимума растворимости тройной смеси может быть произведен на основе дифференциального уравнения двухфазного равновесия. Рассматриваемая тройная система состоит из жидкого компонента 1 (растворитель) и двух газовых компонентов 2 и 3. Содержание паров растворителя в газовой фазе пренебрегаем. Приравнявая дифференциал химического потенциала компонента 3 в газовой фазе $d\mu_3''$ диф-

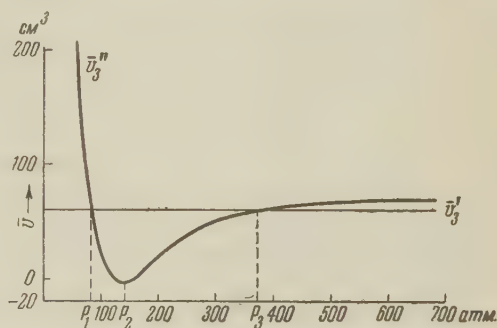


Рис. 1

ференциалу этого компонента в жидкой фазе $d\mu'_3$ в условиях равновесного осуществления фаз, постоянной температуры и постоянного состава газовой фазы, найдем

$$\left(\frac{\partial N'_3}{\partial P}\right)_{\text{сосущ.}, T, N'_2, N'_3} = \frac{\bar{v}'_3 - \bar{v}''_3 - (\partial \mu'_3 / \partial N'_2)_{P, T, N'_3} (\partial N'_2 / \partial P)_{\text{сосущ.}, T, N'_2, N'_3}}{(\partial \mu'_3 / \partial N'_3)_{P, T, N'_2}} \quad (3)$$

Условием максимума растворимости является равенство нулю производной $(\partial N'_3 / \partial P)_{\text{сосущ.}, T, N'_2, N'_3}$, т. е. равенство нулю числителя уравнения (3).

Для системы вода (1) — метан (2) — пропан (3) величины, входящие в числитель уравнения (3), известны. Парциальные мольные объемы пропана \bar{v}''_3 в его двойных смесях с метаном были определены Сейджем и Леси (2). Парциальный мольный объем пропана, растворенного в воде, был измерен в работе (3). Из проведенных нами совместно с М. М. Бондаревой (4) экспериментальных исследований по растворимости смеси метана и пропана в воде можно найти, что величина $(\partial \mu'_3 / \partial N'_2)_{P, T, N'_3} \times (\partial N'_2 / \partial P)_{\text{сосущ.}, T, N'_2, N'_3}$ мала по сравнению с \bar{v}'_3 . Пренебрегая этой вели-

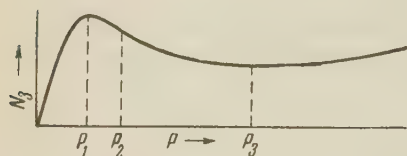


Рис. 2

чиной, получим, что условием максимума растворимости пропана, находящегося в смеси с метаном, является равенство парциального мольного объема пропана в газовой фазе парциальному мольному объему пропана в жидкой фазе.

Парциальный мольный объем пропана в газовой фазе \bar{v}''_3 изображен на рис. 1 как функция давления при температуре $37,8^\circ$ и при $N'_3 = 0,1$ (2).

На этом же рисунке проведена прямая, соответствующая значению парциального мольного объема пропана, растворенного в воде при $29,1^\circ$ и при атмосферном давлении (3). Принимая во внимание сравнительно небольшую точность экспериментального определения парциального мольного объема растворенного в воде пропана, представляется допустимым пренебречь некоторым отличием в температурах определения \bar{v}'_3 и \bar{v}''_3 и зависимость парциального мольного объема растворенного в воде пропана от давления.

На рис. 1 в двух точках P_1 и P_3 , в которых кривая \bar{v}''_3 пересекается с прямой \bar{v}'_3 , производная $(\partial N'_3 / \partial P)_{\text{сосущ.}, T, N'_2, N'_3}$ должна быть равна нулю, т. е. должны наблюдаться экстремумы растворимости в зависимости от давления. Экстремум при давлении $P_1 = 90_{\text{атм}}$ соответствует максимуму растворимости и экстремум при давлении P_3 минимуму. Давление P_2 соответствует точке перегиба кривой растворимости, качественный вид которой изображен на рис. 2.

Своеобразие растворимости в жидкостях пропана из его газовых смесей с метаном определяется тем, что парциальный объем пропана, находящегося в газовой фазе в смеси с метаном, при сравнительно низких давлениях становится меньше объема жидкого пропана как в чистом состоянии, так и в растворенном в жидкостях состоянии. В определенном диапазоне давлений составов и температур парциальные мольные объемы пропана в его смеси с метаном в газовой фазе имеют даже отрицательную величину (2).

Подобным же образом ведут себя в смеси с метаном и другие углеводороды парафинового ряда — бутан и более тяжелые (2). Для этих компонен-

ов в смеси с метаном при растворении их как в воде, так и в других жидкостях должен при сравнительно низких давлениях наблюдаться максимум растворимости.

Всесоюзный нефтегазовый
научно-исследовательский институт

Поступило
22 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, 1952. ² В. Н. Sage, W. N. Lacey, Thermodynamic Properties of the Lighter Paraffin Hydrocarbons and Nitrogen, N. Y., 1950. ³ W. L. Masterton, J. Chem. Phys., **22**, 1830 (1954). ⁴ А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева, Всесоюзн. нефтегазовый н.-и. инст., Научно-техн. сборн., в. II, 1959, стр. 60.

Ю. В. ПЛЕСКОВ

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ГЕРМАНИЕВОМ КАТОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 IX 1959)

В электрохимических процессах на полупроводниковом электроде могут принимать участие свободные электроны и дырки. Ранее было высказано мнение ⁽¹⁾, что восстановительные реакции на германиевом электроде протекают с участием свободных электронов. Согласно другому предположению ⁽²⁾, при восстановлении $K_3Fe(CN)_6$ на германиевом катоде электроны переходят на ионы $Fe(CN)_6^{3-}$ из валентной зоны германия, оставляя в ней дырки. В прежней работе автора ⁽³⁾ прямым методом было доказано наличие инжекции дырок в германий *n*-типа при восстановлении ионов $Fe(CN)_6^{3-}$ и MnO_4^- . Таким образом, граница раздела германий — электролит может служить как бы эмиттером в случае протекания на ней некоторых восстановительных процессов.

Целью настоящей работы было исследование кинетики и измерение коэффициента инжекции (доли валентных электронов в общем токе) некоторых реакций восстановления на германиевом электроде.

Методика эксперимента

Электроды для измерения коэффициента инжекции представляли собой диски диаметром 6 мм и толщиной около 0,12 мм, изготовленные из монокристаллического германия *n*-типа с удельным сопротивлением ρ 2,5 ом·см и диффузионной длиной дырок L 0,5—0,7 мм; кристаллографическая ориентация (111). По окружности диска располагался кольцевой омический никелевый контакт, припаянный оловом. На одной стороне германиевой пластинки в центре находился *p* — *n*-переход, образованный сплавлением индия (диаметр перехода около 3 мм). Качество обоих контактов проверялось снятием вольтамперных характеристик в постоянном токе, а также в переменном токе с помощью катодного осциллографа. Вся поверхность электрода покрывалась силиконовым лаком и парафином, за исключением круга диаметром 1—2 мм на стороне, противоположной *p* — *n*-переходу. Эта свободная поверхность помещалась в электролит, в котором находились вспомогательный электрод для поляризации и электрод сравнения. При пропускании катодного тока через границу германий — электролит она являлась эмиттером; коллектором служил *p* — *n*-переход. Изменение обратного тока коллектора $\Delta I_{колл}$ (при смещении $V_{колл} = 3$ в) в зависимости от тока восстановления $I_{восст}$ записывалось с помощью электронного полярографа ПЭ-312; из полученных данных рассчитывалась величина коэффициента усиления по току $\alpha = \left(\frac{\Delta I_{колл}}{I_{восст}} \right)_{V_{колл}}$ этого своеобразного триода

(все измерения проводились в постоянном токе). Так как расстояние от *p* — *n*-перехода до электролита не превышало 70—80 мк, то почти все дырки, инжектированные в электрод электрохимической реакцией, достигали коллектора (коэффициент передачи в плоскостных триодах аналогичной конструкции составляет 0,96—0,99). Поэтому измеренные величины α практически совпадают с коэффициентом инжекции γ при условии, что скорость поверхностной рекомбинации на границе германий — электролит мала. Незначительная

еличина $\Delta I_{\text{колл}}$ при погружении сухого электрода в исследуемые раство-
ры (при $I_{\text{восст}} = 0$), а также литературные данные (⁴, ⁵) показывают, что это
редположение, по-видимому, является обоснованным (в отсутствие адсор-
бированного водорода на электроде).

Поляризационные кривые снимались с помощью полярографа ПЭ-312
а вращающихся дисковых электродах из платины и монокристаллического
германия n -типа ($\rho = 1,8 \text{ ом} \cdot \text{см}$,
 $d = 0,3 \text{ мм}$) и p -типа ($\rho = 2,8 \text{ см} \cdot \text{см}$,
 $d = 0,3 \text{ мм}$).

Перед измерениями германиевые
электроды травились в смеси СР-4.
Применялись реактивы высокой
тепленности чистоты. Все измерения
проводились в атмосфере очищен-
ного азота в темноте. Значения
электродных потенциалов приво-
дятся против нормального водо-
родного электрода.

Полученные результаты

Измерение коэффициента
инжекции. На рис. 1 при-
едены кривые зависимости $\Delta I_{\text{колл}}$
от $I_{\text{восст}}$ для 5 различных окислитель-
ей. Во всех случаях α лежит между 0 и 1 и, кроме $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, не зависит от
восст (табл. 1).

Восстановление H_2O_2 не влияет на $I_{\text{колл}}$ и, следовательно, не сопровож-
дается инжекцией дырок в германий. В случае $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и KMnO_4
некоторое влияние на α оказывает концентрация окислителя; в случае
 KJ_3 α не зависит от его концентрации.

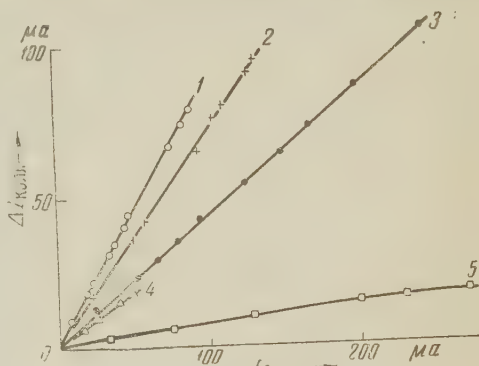


Рис. 1. Изменение обратного тока коллек-
тора в зависимости от тока восстановления:
1 — KMnO_4 ; 2 — $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 3 — KJ_3 ; 4 —
хинон; 5 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Таблица 1

Восстанавлива- ющееся вещество	Конц. восстано- вливающегося ве- щества, мол/л	Индифферентный электролит	Потенциал германия, в	Коэффициент инжекции γ	Максимальное значение $i_{\text{восст}}$, ма/см ²
KMnO_4	0,12	1 N H_2SO_4	0,2	0,78—0,88	13,5
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	0,28—0,56	1—2 N KOH	—0,2	0,66—0,80	8,6
KJ_3	0,1—0,33	1 N KJ	0,2	0,42	22
Хинон	0,4	1 N H_2SO_4	—0,4	0,38	3,3
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,04—0,12	1 N H_2SO_4	—0,4	0,03—0,08	83
H_2O_2	0,4	0,3 N K_2SO_4	—0,7	0	20

Измеряемые значения α очень чувствительны к состоянию поверхности
электрода. С увеличением отрицательного потенциала германия, по мере
приближения к потенциалу выделения водорода, α начинает падать (рис. 1,
2). Выделяющийся на германиевом катоде водород, адсорбируясь на полу-
проводнике (или внедряясь в кристаллическую решетку), резко увеличивает
скорость поверхностной рекомбинации (⁶), что сопровождается изменением
электрохимических свойств германия (³, ⁵). Очевидно, адсорбция водо-
рода начинается при менее отрицательных потенциалах, чем его види-
мое выделение на электроде, и вызывает уменьшение коэффициента передачи
применявшихся электродов, а следовательно, и α . Возможно, малые зна-
чения α в случае восстановления $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и отсутствие инжекции при вос-
становлении H_2O_2 объясняются тем, что эти реакции протекают при весьма
отрицательных потенциалах, вблизи потенциала выделения водорода,
и, следовательно, на наводороженном электроде.

Поляризационные кривые всех исследованных веществ (состав растворов указан в табл. 1) на электродах из платины и германия *n*-типа имеют форму хорошо выраженной волны, причем плотность предельного тока $i_{пр}$ на обоих металлах одинакова (кривая восстановления KMnO_4 на германии содержит 2 волны). Плотность предельного тока пропорциональна корню квадратному из угловой скорости вращения электрода ω (рис. 2, 4); следовательно, предельные скорости реакций восстановления на Pt и Ge *n*-типа определяются скоростью диффузии в растворе частиц восстанавливающихся веществ к поверхности электрода (?) и не зависят от материала электрода. Освещение электрода не меняет высоты волны и почти не влияет на форму поляризационной кривой на германии *n*-типа.

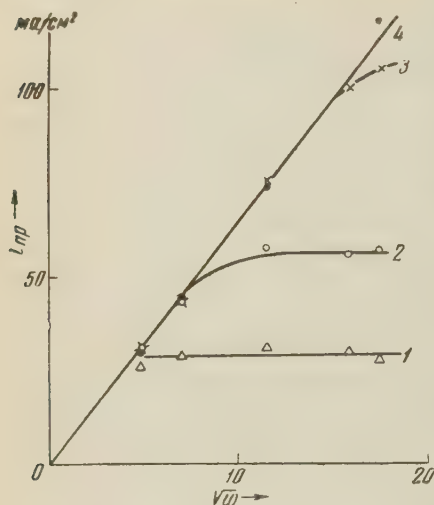


Рис. 2. Зависимость предельного тока восстановления KJ_3 ($0,096 N$) на вращающемся дисковом германиевом электроде от $\sqrt{\omega}$. 1 — Ge *p*-типа; 2 — то же (при умеренном освещении электрода); 3 — то же (наводороженный электрод); 4 — Ge *n*-типа

n-типа, и мало зависит от размешивания раствора (рис. 2, 1). При освещении электрода кривая не только сдвигается в сторону положительных значений потенциала, но и величина предельного тока увеличивается и достигает значения, соответствующего электродам из Pt и Ge *n*-типа (рис. 3, 2). Такое же влияние на волну восстановления KJ_3 оказывает предварительное наводороживание электрода (при плотности тока 10 ма/см^2 в течение 1—2 мин.). На сильно освещенном или наводороженном германии *p*-типа предельный ток пропорционален $\sqrt{\omega}$ почти во всем интервале использованных плотностей тока (рис. 2, 3). При умеренном освещении электрода прямая пропорциональность между $i_{пр}$ и $\sqrt{\omega}$ имеет место в небольшом интервале $i_{пр}$ (рис. 2, 2).

Обсуждение результатов

Приведенные выше значения коэффициента инжекции показывают, что во всех рассмотренных случаях (кроме H_2O_2) в реакцию восстановления на германиевом электроде вовлекаются как свободные, так и валентные электроны. Дробные и не всегда постоянные значения γ не позволяют, по-видимому, связать долю свободных и валентных электронов с какой-либо молекулярной схемой реакции. Вероятно, реакция одновременно протекает по двум путям, причем доля того и другого зависит в каждом отдельном случае от положения энергетического уровня, который занимают восстанавливающиеся ионы или молекулы, по отношению к энергетическим зонам полупроводника.

Неоднократно высказывалось мнение (^{1,5}), что меньшая скорость реакций восстановления на электродах из германия дырочного типа проводимости по сравнению с электронным германием объясняется меньшей концентрацией в дырочном материале свободных электронов, которые участвуют в катодных процессах. То обстоятельство, что восстановление KMnO_4 и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ на германии p -типа не испытывает торможения, связано с тем, что эти реакции протекают в основном с участием валентных электронов. Предельный ток восстановления хинона, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2O_2 достигается на наводороженном электроде с высокой скоростью поверхностной рекомбинации и поэтому не зависит от типа проводимости Ge. Большая величина перенапряжения на Ge p -типа по сравнению с n -типом объясняется, возможно, падением потенциала в обедненном свободными носителями поверхностном слое, возникающем при катодной поляризации дырочного полупроводника относительно раствора (⁸). Освещение электрода сопровождается генерацией свободных носителей и устраняет этот эффект.

В токе восстановления KJz доля свободных электронов весьма велика (около 60%). Предельный ток этой реакции на германии p -типа в темноте (рис. 2, 1) почти не зависит от перемешивания раствора и определяется скоростью

диффузии свободных электронов из глубины полупроводника к поверхности электрода, где они вступают в реакцию. На освещенном или предварительно наводороженном электроде свободные электроны в избытке генерируются, соответственно, светом или в слое с высокой скоростью рекомбинации, и скорость электродной реакции определяется более медленной стадией — диффузией ионов Jz^- в растворе к поверхности электрода.

Полученные данные позволяют сделать некоторые заключения о механизме химического травления германия. Как правило, смеси для травления включают в себя окислители HNO_3 , H_2O_2 , J_2 , Br_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. (⁹). Возможно, восстановление многих окислителей на германии протекает с участием валентных электронов и является источником дырок, которые затем участвуют в растворении германия n -типа. Однако в случае H_2O_2 такой механизм не кажется вероятным.

Приношу глубокую благодарность проф. Б. Н. Кабанову за помощь при обсуждении результатов и И. Г. Ерусалимчику за предоставление электродов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell System Techn. J., **34**, 129 (1955).
² H. Gerischer, F. Beck, Zs. phys. Chem., N. F., **13**, 389 (1957). ³ Ю. В. Плещов, ДАН, **126**, 111 (1959). ⁴ W. W. Harvey, H. C. Gatos, J. Appl. Phys., **29**, 1267 (1958). ⁵ J. B. Flynn, J. Electrochem. Soc., **105**, 715 (1958). ⁶ М. Греер, кн. Modern Aspects of Electrochemistry, ред. J. O. Bockris, London, **2**, 1959, стр. 396.
⁷ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1959. ⁸ Е. А. Ефимов, Г. Ерусалимчик, ДАН, **124**, 609 (1959). ⁹ P. Wang, Sylvania Technologist, **11**, 50 (1958).

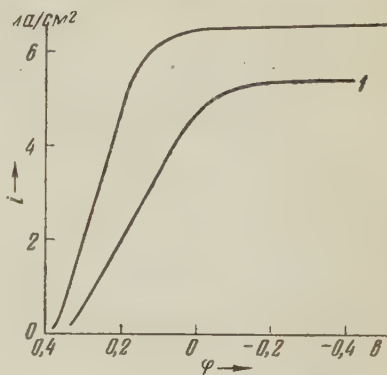


Рис. 3. Полярограммы восстановления KJz ($2,07 \cdot 10^{-2} \text{ N}$) на вращающемся дисковом электроде из германия p -типа: 1 — в темноте, 2 — при освещении. Скорость вращения электрода 440 об/мин

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ и Ю. Л. ХАИТ

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ КОМПЕНСАЦИОННОГО
ЭФФЕКТА В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Впервые в конце двадцатых годов при сравнении активности катализаторов по отношению к одной и той же реакции между кинетическими коэффициентами k_0 и E уравнений Аррениуса $k = k_0 \exp(-E/kT)$ рядом авторов была обнаружена экспоненциальная зависимость $\ln k_0 = \text{const} + \beta E$ ($1-3$). В то же время, независимо, одним из авторов совместно с Л. В. Розенкевичем, были обнаружены при сопоставлении литературных данных для мономолекулярных гомогенных реакций аналогичные соотношения между кинетическими константами (4). Эти выводы одновременно оспаривались Хиншельвудом, который позже на основе собственных исследований убедился в реальности и распространенности компенсационного эффекта (кэф) в кинетике органических реакций (5) и признал его одной из основных, хотя и непонятных закономерностей химической кинетики (6). В ряде случаев кэф наблюдался и для таких чисто физических явлений, как диффузия в кристаллах, электронная (дырочная) проводимость проводников (7) и т. д. Типы процессов и системы, в кинетике которых наблюдался кэф, весьма разнообразны. Но наличие конденсированной фазы благоприятно или необходимо для проявлений кэф, так как для гомогенных реакций в газах надежные примеры кэф немногочисленны и при сравнении сходных простых реакций, как правило, наблюдается независимость или слабая зависимость k от E . Кэф особенно важен для каталитических реакций, где он наблюдается при сравнении по отношению к одной и той же реакции а) катализаторов, подвергавшихся различной термической обработке (8) приготовленных разными методами; б) катализаторов с различным содержанием модифицирующих добавок (9) и в) разных катализаторов одного и того же типа (9). Менее систематические данные имеются по отношению к кэф различных родственных реакций на одном и том же катализаторе (10). Ввиду невозможности при экспериментальной проверке изменять E на несколько порядков точный вид зависимости $k_0(E)$ нельзя считать твердо установленным. Как показала Г. М. Жаброва (11), большая часть экспериментальных данных может быть удовлетворительно описана уравнением

$$\ln k_0 = \text{const} + \beta E^n, \quad (1)$$

где n изменяется от 1 до 3. В ряде случаев годится и $n \approx 1/2$ (4). Наличие кэф приводит к тому, что при некоторой температуре ряды активности вблизи $T_{\text{обр}}$ переворачиваются. В схематическом уравнении теории абсолютных скоростей для простых реакций кэф отсутствует. Введение кинетического множителя $\exp(\beta E^n)$ в уравнения теории абсолютных скоростей реакций, основанной на статистической термодинамике, эквивалентно введению кинетического множителя в теорию равновесного состояния и не может быть согласовано со статистической термодинамикой. Для сложных реакций возможностей для появления кэф больше, но и там введение множителя $\exp(\beta E^n)$ в теорию абсолютных скоростей реакций влечет за собой его появление в теории равновесного состояния.

Для объяснения кэф выдвигался ряд гипотез: для гетерогенных реакций опускалось, что кэф отражает неоднородность с экспоненциальным распределением активных центров по энергиям активации ⁽²⁾, это объяснение неприменимо для гомогенных реакций. Постулировались дополнительные равновесия с бренстедтовской зависимостью E от их теплового эффекта.

Привлечение квантовомеханических эффектов (туннельных переходов) ^{4, 10)} может быть оправдано лишь для некоторых электронных механизмов для реакций водорода при низких температурах ^(12, 13). Оно отпадает в качестве сколько-нибудь общего объяснения кэф. В старой статистической теории мономолекулярных реакций Кассель, Райс и др. ^(14, 16) получали множитель $k_0 \sim E^n$, который при больших n трудно отличить от $\exp(\beta E)$. После работы Л. Д. Ландау ⁽¹⁵⁾ эта теория не получила признания. Резюмируя, приходится признать, что за 30 с лишним лет не удалось найти сколько-нибудь удовлетворительного объяснения кэф. Тот факт, что кэф наблюдается в процессах и системах весьма различной природы, дает основания предполагать, что его появление вытекает из каких-то общих закономерностей статистической кинетики.

Специфика конкретных систем и процессов может приводить к усилению или ослаблению части кэф, общей для широкого класса систем и процессов. Ниже сделана попытка дать объяснение кэф, исходя из развитого одним из авторов статистического метода расчета скоростей активационных процессов в конденсированных телах ⁽¹⁷⁾, не прибегающего к детальным механическим моделям. В основе этого метода лежит представление о том, что активационный процесс состоит из конечного (счетного) множества элементарных актов. Каждый элементарный акт обусловлен тем, что энергия E' , равная или превышающая некоторое критическое значение $E \gg kT$, случайно собирается на отдельных связях в объеме d^3 порядка объема одной частицы за счет некоторого понижения энергии других степеней свободы окружающего объема l^3 . Объем l^3 оказывается макроскопически малым, так как скорость переноса энергии в системе конечна и не очень велика (электромагнитный перенос энергии в системе не рассматривается), а длительность элементарного акта мала. Точнее, размеры объема l^3 , из которого в среднем черпается энергия $E' \geq E \gg kT$, ограничены условиями

$$l^2 < \frac{Ed^3}{a\hbar l_0} \tau_0; \quad \frac{l^3}{a d^3} > \frac{E_c}{kTa}, \quad (2)$$

где l_0 и τ_0 — средняя длина и среднее время свободного пробега квазичастиц (частиц), переносящих энергию (например, фононов), при условии, что $E \gg kT$. В неравенствах (2) параметр a ограничен несколькими единицами. В работе ⁽¹⁷⁾ учитывалось, что элементарный акт активационного процесса сопровождается скачкообразным заметным временным изменением состояния области l^3 (акт разрывного случайного процесса ⁽¹⁸⁾).

Путем сочетания методов статистической термодинамики с принципом детального равновесия было показано, что вероятность W (отнесенную к единице времени) элементарного акта активационного процесса определенного типа в области l^3 можно получить интегрированием выражения

$$\frac{kT(U_c - E)}{\hbar} \exp\left(-\frac{F_c - F_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{S(U_c - E) - S(U_c)}{k}\right) \quad (3)$$

по всем допустимым значениям энергии U_c области l^3 ⁽¹⁷⁾. Здесь F_c , $S(U_c)$, $S(U_c - E)$, $T(U_c - E)$ представляют свободную энергию, энтропию и температуру объема l^3 , соответствующие энергиям U_c и $U_c - E$.

В работе ⁽¹⁷⁾ был использован тот факт, что выражение (3) имеет максимум и интегрирование по U_c не проводилось. При этом была получена приближенная формула

$$W \approx W_0 q \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (4)$$

в которой зависимость W_0 от E не рассматривалась (q — относительная концентрация веществ, ответственных за рассматриваемый процесс ρ). При этом отнесенное к единице времени число элементарных актов активационного процесса определенного типа в объеме V вычислялось по формуле $N_1 = \frac{V}{l^3} W$, где V — объем системы. Здесь, пользуясь соотношением

$$W \approx q \frac{k}{\hbar \sqrt{2\pi}} \int T (U_c - E) \exp \left(-\frac{(\Delta U)^2}{2\alpha^2} \right) \exp \left(\frac{S(U_c - E) - S(U_c)}{k} \right) \frac{dU_c}{\alpha}, \quad (5)$$

рассмотрим вопрос о зависимости W_0 от E , где $\Delta U = U_c - \bar{U}$, \bar{U} — средняя энергия объема l^3 ; $\alpha^2 \approx k c T^2$ — средний квадрат флуктуации энергии в нем, c — его теплоемкость. Формула (5) получена интегрированием (3) с заменой множителя $\exp \left(-\frac{F_c - F_0}{kT} \right)$ нормированным гауссовым распределением, для которого только и справедлив принцип Больцмана ⁽¹⁹⁾. Ограничимся случаем, когда выполняется соотношение $\partial n_c / \partial T^n \approx 0$ ($n=1, 2, \dots$), справедливое при обычных условиях. Проводя разложение $S(U_c - E)$, по $E < U_c$ и пользуясь тем, что $\partial n_c / \partial T^n = 0$, получаем $S(U_c - E) - S(U_c) \approx \approx k \ln \left[1 - \frac{E}{cT(U_c)} \right]^{c/k}$. Учитывая, что $c/k \gg 1$ и $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 - x/n)^n = e^{-x}$, находим $S(U_c - E) - S(U_c) = -\frac{E}{T(U_c)}$, что вместе с (5) дает

$$W \approx \frac{kq}{\hbar \sqrt{2\pi}} \int T (U_c - E) \exp \left(-\frac{(\Delta U)^2}{2\alpha^2} \right) \exp \left(-\frac{E}{kT(U_c)} \right) \frac{dU_c}{\alpha}. \quad (6)$$

Для вычисления интеграла в (6) воспользуемся возможностью представить $T(U_c)$ и $T(U_c - E)$ в виде $T(U_c) = T + \frac{\Delta U}{c}$, $T(U_c - E) = T + \frac{\Delta U - E}{c}$. Проводя в (6) замену переменных $y = (\Delta U - E)/\alpha$, учитывая, что обычно $\left(\frac{\Delta U}{cT} \right)^2 \ll 1$, и интегрируя в интервале $(-\infty, \infty)$, получаем окончательно

$$W \approx q \frac{kT}{\hbar} \left(1 + \frac{kT}{\alpha} \right) \exp \left(\frac{E^2}{2\alpha^2} \right) \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (7)$$

или

$$W_0 \approx q \frac{kT}{\hbar} \left(1 + \frac{kT}{\alpha} \right) \exp \left(\frac{E^2}{2\alpha^2} \right). \quad (8)$$

Для того чтобы множитель $\exp(E^2/2\alpha^2)$ играл заметную роль, необходимо выполнение условия

$$E^2/2\alpha^2 > 1, \quad (9)$$

где неравенство (9) предполагает, что $E^2/2\alpha^2$ порядка нескольких единиц и больше. Но так как из (2) следует, что $l^2 < \frac{Ed^3}{a\hbar l_0} \tau_0$, а $\alpha^2 \approx kT^2 c_0 \rho l^3$ (c_0 — удельная теплоемкость, ρ — плотность), то (9) выполняется при условии

$$\frac{E^2}{\alpha^2} > \sqrt{\frac{E}{kT}} \left(\frac{k}{c_0 \rho d^3} \right) \left(\frac{\hbar v a}{dkT} \right)^{3/2}. \quad (10)$$

Таким образом, при не слишком малых E неравенство (10), а вместе с ним и условие (9) оказываются выполненными. Из (10) следует, что

большая величина скорости v переноса энергии, а также увеличение плотности $\rho \sim 1/d^3$ способствуют проявлению кэф'а. Поэтому для проявления кэф'а благоприятны конденсированные среды и особенно твердые тела. Полученные формулы указывают, что $\exp(E^2/2\alpha^2)$, вообще говоря, зависит от T . Но, как видно из дальнейшего, эта зависимость на фоне множителя $\exp(-E/kT)$ оказывается мало заметной. Обычно для описания экспериментальных данных строят графики зависимости $Z = \ln W$ от $x = 1/kT$. Логарифмируя (7) и подставив $\alpha^2 = kT^2c$, находим

$$Z = A - xE \left(1 - \frac{Exk}{2c}\right), \quad (11)$$

где $A = \ln \frac{kT}{\hbar} \left(1 + \frac{kT}{\alpha}\right)$. Обычно $cT = \frac{c}{kx} > E$ (так как $cT \approx 10 \div 50$ эв, $\approx 1 \div 4$ эв). Поэтому второй член в скобках в (11) (даже если он и сильно зависит от T) при относительно небольших интервалах температур, в которых обычно проводят измерения, даст малые отклонения от прямой с угловым коэффициентом $-E$. Такой вывод согласуется с экспериментом. Но, с другой стороны, $E^2/2\alpha^2$ представляет произведение двух множителей $E/2cT < 1$ и $E/kT \gg 1$. Поэтому при некоторых значениях выполняется (9), и множитель $\exp(E^2/2\alpha^2)$ может на несколько порядков изменять скорости реакций.

Таким образом, возможно, что кэф может быть объяснен тем, что основная вероятность концентрации избыточной энергии $E' \gg E \gg kT$, пропорциональная $\exp(-E/T(U_c)k)$, зависит от локальной (временной) температуры $T(U_c)$ той области l^3 , в которой совершается элементарный акт. Но $T(U_c)$, соответствующая максимуму (3) (или максимуму подинтегральных выражений в (5) и (6), равная $T_m \approx T + E/c$ зависит от E . Это приводит к более сложной зависимости скорости процесса от E и возникновению кэф. Отметим, что условие $\partial^n c / \partial T^n \approx 0$, пренебрежение корреляцией между областями l^3 и использование распределения Гаусса устанавливает определенные границы рассмотренного выше объяснения кэф.

В дальнейшем желательно: а) провести количественную оценку коэффициентов пропорциональности, входящих в основные формулы, что дает возможность более точных оценок $\exp(E^2/2\alpha^2)$ для отдельных частных случаев; б) проверить выполнение справедливости различных значений n (1); в) подробнее рассмотреть и проверить зависимость $\exp(E^2/2\alpha^2)$ от T , а также выяснить некоторые другие вопросы, связанные с применением полученных результатов и перспективами их развития.

Поступило
6 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

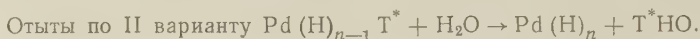
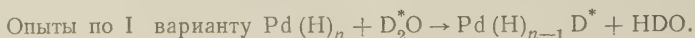
- ¹ H. Constable, Proc. Roy. Soc., A, 108, 355 (1926). ² G. M. Schwaab, E. Cremer, Zs. phys. Chem., A, 144, 243 (1929). ³ A. Balandin, Zs. phys. Chem., B, 145, 451 (1932); ЖФХ, 4, 257 (1933). ⁴ С. З. Рогинский, Л. В. Розенкевич, ЖФХ, 1, 293 (1930); S. Roginsky, L. Rosenkewitsch, Zs. phys. Chem., 10, 293 (1930). ⁵ C. Hinshelwood et al., J. Chem. Soc., 1937, 538, 858, 862, 75. ⁶ C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1947, 694. ⁷ Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, 1947. ⁸ А. Б. Шехтер, ДАН, 89, 619 (1953). ⁹ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1947. ¹⁰ E. Cremer, Adv. in Catal., 7, 75 (1955). ¹¹ Г. М. Жабова, Усп. хим., 24, 598 (1955). ¹² R. P. Bell et al., Trans. Farad. Soc., 54 (1958). ¹³ Докл. на 8-м Менделеевск. съезде по общ. и прикладн. хим., Сборн. рефератов докл. и сооп. иностр. ученых, 1959, стр. 40. ¹⁴ В. И. Гольдманский, ДАН, 124, № 6 (1959). ¹⁵ Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Л., 1937. ¹⁶ Л. Д. Ландау, Sov. Phys., 10, 67 (1936). ¹⁷ В. Н. Кондратьев, Кинетика химических реакций, 1958. ¹⁸ Ю. Л. Хайт, Тезисы докл. на 2-й Всесоюзн. конф. физ. диэлектриков, Изд. АН СССР, 1958. ¹⁹ Б. В. Гнеденко, Курс теории вероятностей, 1954. ²⁰ М. А. Леонтович, Статистическая физика, 1944.

Г. Н. ТРУСОВ и Н. А. АЛАДЖАЛОВА

ОБМЕН ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА ПАЛЛАДИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 VII 1959)

С помощью дейтерия и трития была измерена скорость обмена водорода между адсорбционным слоем водорода на палладиевом катоде и электролитом. Обмен происходил по схемам:



(1)

Процесс обмена водорода сложнее, чем изученный на амальгамах процесс обмена понов металлов (^{1, 2}). Теоретическое рассмотрение вопроса с различных точек зрения привело авторов работ (³⁻⁵) к выводу о необходимости совпадения истинной скорости обмена между электролитом и адсорбционным слоем на поверхности со скоростью обмена, вычисляемой экстраполяцией кривых перенапряжения ($i_{\text{экстр}}$).

Проведенные нами измерения имели целью получение экспериментальных данных, которые позволили бы сопоставить истинные скорости обмена водорода на палладии со скоростями обменов, которые находились экстраполяцией кривых перенапряжения и ионизации к величине перенапряжения, отвечающей равновесию. Полученные экстраполяцией значения скоростей обмена на основании измерений, которые описаны в (⁶), можно считать скоростями разряда и ионизации при равновесии, так как линейные участки кривых $\eta - \lg i$ на палладии в щелочных растворах при средних поляризациях определяются скоростями именно этих стадий процессов выделения и ионизации водорода.

Представление о чисто электрохимическом механизме реакции (1) требует снижения изотопного обмена в случае наложения катодного или анодного перенапряжения на обменивающую поверхность соответственно снижению скорости обратной ионной реакции.

Применение изотопного метода позволило провести проверку представления о природе реакции (1).

Прибор, в котором производились измерения, состоял из трех полиэтиленовых секций, между которыми зажимались палладиевые мембраны исследуемая между *б* и *в* и вспомогательная между *а* и *б* (рис. 1). В секции *а* и *б* помещались растворы, приготовленные на воде природного изотопного состава. В секцию *в* в опытах по I варианту помещались растворы KOD или D₂SO₄ (90% D), а в опытах по II варианту — раствор щелочи, обогащенный тритием (0,2 Cu/cm³). Одна из поверхностей исследуемого мембранного катода служила обменивающей поверхностью. За счет катодной поляризации (0,05 а/см²) обратной стороны мембраны обменивающая поверхность поддерживалась в состоянии стационарного насыщения водородом — тем самым обеспечивалось постоянство состава водорода на ней. Поддержание тока насыщения в течение опыта обуславливало также непрерывное газовыделение, которое происходило равномерно по обеим сторонам мембраны. Стационарный потенциал обменивающей поверхности в результате пересыщения поляризующим током извне всегда был на 0,04—0,02 в сдвинут

отодную сторону. Устройство прибора позволяло путем анодной или катодной поляризации самой обменивающейся поверхности доводить перенапряжение на ней до $\pm 0,250$ в. Это достигалось токами, плотность которых не превышала 1—5% от плотности тока насыщения. Такая небольшая встречная поляризация не могла изменить состав адсорбционного слоя на обменивающейся поверхности, что было показано отдельно сделанными измерениями.

В опытах по I варианту тяжелый электролит секции *в* обменивался с адсорбционным слоем легкого водорода, полученного на правой стороне поверхности исследуемой мембраны путем насыщения ее легким изотопом со стороны секции *б*. В результате происходившего обмена дейтерием обогащался объем мембраны газы, выделявшиеся по обеим ее сторонам. Измеряя скорость выделения и изотопный состав газов, мы могли вычислять скорость обмена с точностью до 25%*.

В опытах по II варианту тяжелым изотопом — тритием металлся адсорбционный слой водорода, который создавался на обменивающейся левой стороне исследуемой мембраны, путем насыщения ее обогащенным водородом со стороны секции *в*. По мере прохождения обмена тритий переходил в раствор. Нарастающая во времени активность раствора измеря-

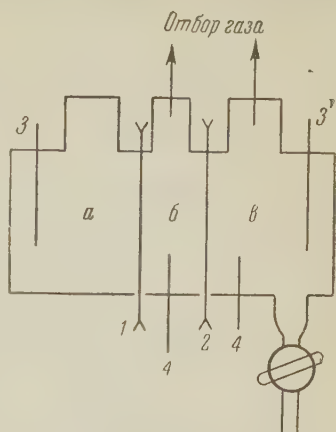


Рис. 1. Схема прибора из полистилена для измерения токов обмена. 1, 2 — палладиевые мембраны; 3 — платиновые аноды; 4 — электроды сравнения

* Газ анализировался масс-спектрометром с точностью до 0,005%.

Таблица 1

№ мембраны	Раствор	Отклонение от $\eta_{\text{стац}}$	Равновесн. обмен изотопов, $\frac{a}{\text{см}^2} \cdot 10^{-4}$	Обмен изотопов при поляризации, $\frac{a}{\text{см}^2} \cdot 10^{-4}$	$i_{\text{экстр.}} \frac{a}{\text{см}^2} \cdot 10^{-4}$
I вариант					
1	KOD (90% D), 1N	0	0,6	—	0,25
		+0,040	—	0,5—0,4	
		+0,084	—	0,39	
		+0,130	—	0,25	
		+0,130	—	0,31	
		+0,060	—	0,50	
	0	1,2	—		
2	То же	0	0,4	—	0,16
		+0,170	—	0,16	
II вариант					
1	KOH, 1N	0	1,5	—	1,25
		—0,240	—	1,9	
2		0	3,0	—	1,6
		—0,160	—	3,0	
3		0	0,8	—	0,3
		—0,240	—	0,8	
4		0	1,6	—	0,3
		—0,200	—	0,7	
5		0	2,75	—	1,6
		—0,200	—	1,25	
6	H ₂ SO ₄ , 1N*	0	22,5	—	—
		—0,075	—	12	

Аналогичные результаты получены в ряде других опытов в кислых растворах.

лась с помощью счетчика Гейгера — Мюллера внутреннего наполнения точностью не менее чем $\pm 7\%$. Методика проведения опытов этой серии, которая детальнее будет описана в другом месте, предусматривала практически полное исключение попадания кислорода в обогащаемый электролит

Таблица 2

Влияние активации поверхности на скорость обмена по I варианту

№ мембраны	Раствор	Наружный насыщенный ток, ма/см^2	Обмен изотопов, $\frac{a}{\text{см}^2} \cdot 10^{-4}$	$\frac{i_{\text{экстр}}}{a} \cdot 10^{-4}$
1	D_2SO_4	10	3,7	1,0
	(90% D), 1N	40	4,0	1,0
2*		30	150	100
		60	150	100

* Обменивающая поверхность активирована анодно-катодной поляризацией.

На рис. 2 представлен ход опытов на двух различных по активности по отношению к реакции обмена мембранах. Для выражения скорости обмена (а/см^2) измерялась скорость обогащения электролита тритием при анодной поляризации обменивающей поверхности током определенной величины

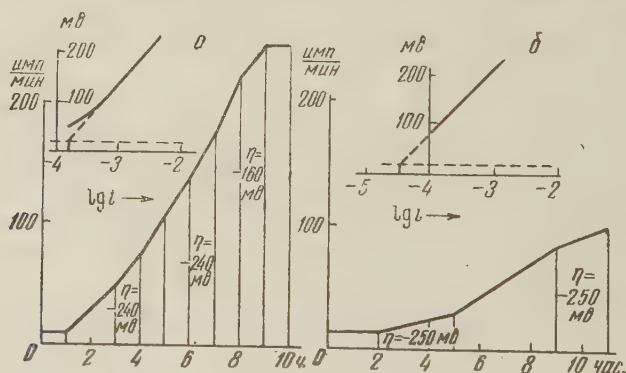


Рис. 2. Ход обогащения электролита тритием в процессе обмена с адсорбционным слоем. а — активная к обмену поверхность; б — менее активная поверхность. Вверху — кривые перенапряжения на тех же электродах (а — $i_{\text{экстр}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ а, $i_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ а, б — $i_{\text{экстр}} = 3 \cdot 10^{-5}$ а, $i_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ а)

Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2. Из данных этих таблиц видно, что скорости изотопного обмена на всех наших электродных поверхностях были в 2—3 раза больше токов обмена, вычисляющихся из экстраполяции кривых перенапряжения. По порядку величин значения и других скоростей близки между собой*.

При изменении активности обменивающей поверхности и при изменении состава электролита (табл. 1 и 2) значения величин истинных

* В опытах по I варианту (табл. 1) кривые перенапряжения ионизации водорода снимались на электродах, насыщенных легким водородом, а в опытах по II варианту — кривые перенапряжения выделения водорода снимались при поляризации электрода легким водородом; таким образом, значения $i_{\text{экстр}}$ относятся к реакции легкого изотопа. Соответственно, разница между скоростями истинных обменов и значениями $i_{\text{экстр}}$ в действительности несколько больше указанной в табл. 1.

скоростей обмена и экстраполированных токов обмена изменяются одинаково. Скорость обогащения газа тяжелым изотопом несколько снижается при наложении анодного перенапряжения на обменивающую поверхность. Однако даже при перенапряжении $+0,130$ в скорость обогащения уменьшается всего в 2—3 раза, в то время как экстраполяция кривой перенапряжения указывает на то, что скорость реакции разряда водорода при $-0,130$ в уменьшается более чем в 10 раз. Отсюда следует, что на обменивающей поверхности наряду с реакцией разряда — ионизации, протекает реакция по другому механизму, которая может быть названа реакцией каталитического обмена.

Скорость обогащения электролита в щелочных растворах при наложении анодного перенапряжения на обменивающую поверхность в большинстве случаев вообще не меняется (табл. 2). В тех случаях, когда заметно некоторое снижение (это особенно относится к кислым растворам), оно также в 5—6 раз меньше, чем снижение скорости реакции ионизации водорода, вычисляемое из экстраполяции кривой ионизации. Таким образом, катодная поляризация не только не тормозит, а наоборот, несколько увеличивает скорость «каталитического» обмена.

На основании приведенных данных может быть предложена следующая картина механизма обмена на водородном электроде*. Молекула воды (или ион гидроксония) адсорбируется на поверхности палладия, насыщенного водородом таким образом, что один из ее водородных атомов находится непосредственно на поверхности металла. При таком расположении может произойти отрыв атома водорода от молекулы воды с одновременным замещением его атомом адсорбционного слоя, т. е. обменная химическая реакция, не зависящая прямо от скачка потенциала металл — раствор. По этой схеме скорость изотопного обмена определяется способностью поверхности адсорбировать и деформировать молекулы воды. Поскольку адсорбция и деформация адсорбированных молекул значительно меняются, при поляризации могут наблюдаться случаи, когда с ростом катодного потенциала истинный изотопный обмен по «каталитическому» пути ускоряется настолько, что торможение ионной реакции становится незаметным.

Подчеркнем, что увеличение скорости изотопного обмена с ростом катодного потенциала не может быть связано с возрастанием активности водорода на обменивающей поверхности, так как активность, благодаря насыщению мембраны с наружной стороны поддерживалась постоянной.

Авторы выражают благодарность проф. В. И. Веселовскому за интерес к работе и участие в ее обсуждении.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Б. Миллер, В. А. Плесков, ДАН, 74, 323 (1950). ² Г. М. Будов, В. Лосев, ДАН, 122, 90 (1958). ³ П. Д. Луковцев, Диссертация, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, 1940; П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, ЖФХ, 1, 599 (1947). ⁴ В. И. Веселовский, Е. И. Кучинский и др., Отчет об. электрохимии за 1947—1952 гг., Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова. ⁵ А. Н. Фрумкин, ДАН, 119, 318 (1958). ⁶ А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, ЖФХ, 18, 492 (1944).

* А. Н. Фрумкиным в частном сообщении было высказано предположение о возможности объяснить полученные результаты, не прибегая к допущению существования каталитического обмена, с помощью представления об обмене по механизму так называемой электрохимической десорбции. При этом необходимо принять, что ток обмена стадии десорбции значительно превышает ток обмена стадии разряда.

В. И. ФИСТУЛЬ и Д. Г. АНДРИАНОВ

АДСОРБЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 IX 1959)

Повышение величин обратных токов, проходящих через $p-n$ -переход во многих случаях связано с шунтированием его поверхностной проводимостью (¹). Для уменьшения этого эффекта кристаллы германия подвергаются травлению, причем к составу травителя предъявляется требование высокой чистоты, поскольку травильные смеси состоят из основ, плавиковой и азотной кислот, которые, как показывает химический анализ, содержат в качестве примесей Na, Cu, Al, Zn, Mg, Mn, Fe, Cr, Pb и другие элементы.

Атомы этих элементов, адсорбируясь из травителя на поверхности полупроводника, могут вызывать увеличение поверхностной проводимости. Однако до сих пор отсутствовали прямые опыты, показывающие, как меняется поверхностная проводимость при адсорбции тех или иных примесей. С этой целью и было поставлено данное исследование.

В качестве объекта был избран монокристаллический германий n -типа с удельным сопротивлением, равным примерно 40 ом·см. Измерения поверхностной проводимости проводили методом «клина» (²). Клиновидные образцы вырезались из слитков чистого (некомпенсированного) германия с равномерным (в пределах $\pm 5\%$) распределением величины удельного сопротивления по длине слитка.

Исходный травитель составляли из HNO_3 , HF и CH_3COOH в пропорции соответственно 3 : 2 : 1. Кислоты предварительно подвергались двукратной перегонке, так что суммарное количество примесей в каждой из них не превышало $10^{-6}\%$. В травильную смесь специально вводилось определенное количество изучаемой примеси. Примесь вводилась либо в виде соответствующей соли, либо в виде металлических опилок. Травление клиновидных образцов производилось обычным образом: температура травильной смеси $\sim 100^\circ$, время травления 30 сек. Протравленные образцы промывались в ионообменной воде и сушились в сушильном шкафу в течение 15 мин. при 80° .

Для иллюстрации полученных результатов на рис. 1 представлены данные, относящиеся к образцу, протравленному в чистом травителе и в травителе, загрязненном железом в количестве 0,5 вес. %. Аналогичный эффект увеличения поверхностной проводимости наблюдался и при введении в травильную смесь таких примесей, как Cu, K, Cr, Ca и Ag в количестве 0,05—1,0%.

В то же время было обнаружено, что травление в смеси, загрязненной Zn, наоборот, снижает поверхностную проводимость. Такое «аномальное» влияние цинка требует специального объяснения.

Однако оказалось весьма затруднительным объяснить это явление, пользуясь какой-либо простой моделью перераспределения электронов в системе адатом — подложка. Уменьшение поверхностной проводимости наб-

наблюдалось и при адсорбции Cd. Характерно, что это явление не присуще элементам, находящимся в одной и той же группе периодической системы. Так, например, адсорбция Са вызывает эффект, противоположный действию Zn и Cd. В табл. 1 приведены сводные данные по влиянию на величину поверхностной проводимости всех изученных примесей.

Далее, при введении в травитель Вг наблюдалось наибольшее изменение поверхностной проводимости. Так, травление в травителе, содержащем 1,0% Вг, введенного в атомарном виде, настолько сильно понизило поверхностную проводимость, что отношение $\sigma_{\text{п}}/\sigma_{\text{по}}$ составило всего лишь $\sim 0,17$. Введение же в травитель 1,0% Вг в виде КВг привело к значительно большей величине $\sigma_{\text{п}}/\sigma_{\text{по}}$, равной в этом случае 0,5. Это, по-видимому, объясняется противоположным действием атомов К и Вг при их совместной адсорбции.

Проведенные эксперименты показывают возможность получения поверхности германия с заданным значением поверхностной проводимости, т. е. мы здесь имеем своего рода легирование поверхности «донорами» и «акцепторами», осуществляемое посредством адсорбции различных примесей из травителя.

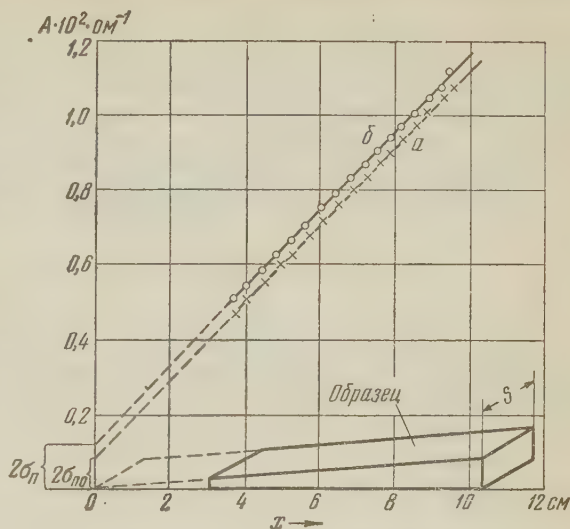


Рис. 1. График $A = \frac{I}{S} \cdot \frac{dx}{dU} = f(x)$. (I — сила тока, проходящего через образец, $\frac{dU}{dx}$ — градиент потенциала), a — чистый травитель, b — травитель с 0,5% Fe, S — ширина клиновидного образца, $\sigma_{\text{по}}$ — поверхностная проводимость после травления в чистом травителе, $\sigma_{\text{п}}$ — поверхностная проводимость после травления в загрязненном травителе

Таблица 1

Элемент	Соединение, в виде которого элемент вводился в травитель	Количество элемента в травителе, вес. %	$\sigma_{\text{п}}/\sigma_{\text{по}}$
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,0	1,375
		0,5	1,00
K	KNO_3	0,355	1,5
		0,05	1,0
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,5	2,5
		0,05	1,5
		0,005	1,0
Fe	Опилки	0,5	1,5
		0,05	1,0
Zn	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1,0	0,25
		0,5	0,625
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,0	1,58
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	0,75
Ag	$\text{Ag}(\text{NO}_3)$	1,0	2,0

Частным случаем такого поверхностного легирования является одновременное введение в травитель противоположных по своему действию примесей для получения компенсированной поверхности с весьма малым значением σ_p .

Нам кажется весьма перспективным и практическое использование этих явлений, но для этого, конечно, следует изучить их стабильность во времени, определить, в каком виде адсорбируются примеси на поверхности кристалла, исследовать происходящие при адсорбции изменения скорости поверхностной рекомбинации и определить, не происходит ли в процессе адсорбции инверсия типа проводимости поверхностного слоя.

В постановке и в проведении работы принимала участие М. Л. Иоселевич, которой авторы выражают глубокую благодарность.

Поступило
9 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ У. Данлэп, Введение в физику полупроводников, ИЛ, 1959. ² Р. Н. Рубинштейн, В. И. Фистуль, ДАН, 125, № 3, 542 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и Н. В. АРТАМОНОВА

**НОВЫЙ ТЕРМОСТОЙКИЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
«ПЕНОСИЛ»**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 28 VII 1959)

Пеностекло как теплоизоляционный материал получает все большее применение. Жесткость, негигроскопичность, водонепроницаемость и другие свойства обеспечивают долговечность пеностекляной изоляции и постоянство ее теплоизоляционных свойств. В настоящее время пеностекло применяется как материал для низкотемпературной изоляции от -180° , и до температуры 300° . Для высокотемпературной же изоляции ($800-900^{\circ}$) пеностекло не применяется. Получение такого пеностекла представляет несомненный интерес.

В 1957 г. нами был получен новый пеноматериал, отличающийся высокой термостойкостью и температуроустойчивостью. При выборе исходного сырья для этого материала вначале было намечено кварцевое стекло. Однако такой способ получения пенокварца требовал бы производства сперва кварцевого стекла, которое является трудоемким и дорогостоящим процессом. Помимо этого высокотемпературный процесс вспенивания кварцевого стекла технически весьма сложен. Поэтому более целесообразно процесс получения пенокварцевого материала осуществить путем одновременного синтеза и вспенивания высококремнеземистых стекол, минуя процесс варки. Таким путем нами была синтезирована серия новых пеностекол, объединенных под названием п е н о с и л. Химический состав пеносила в общем виде следующий: SiO_2 90—94 %, плавень и газообразователь 10—6 %.

Кремнеземистые смеси указанного состава приготавливались из безводной кремневой кислоты, борной кислоты и трехокси сурьмы. Кремневая кислота является основным компонентом смеси, борная кислота — плавнем, а трехокись сурьмы — вспенивающим агентом. Технологическая схема приготовления пеносила такова:

1. В и б р о и з м е л ь ч е н и е и с х о д н ы х к о м п о н е н т о в — включает в себя тонкое измельчение и перемешивание смесей с образованием высокоразвитой удельной поверхности, равной примерно $30\,000\text{ см}^2/\text{г}$. Такое тонкое измельчение материала способствует лучшему спеканию смесей и образованию жидкой фазы при более низких температурах.

2. С у х о е п р е с с о в а н и е п л и т и б р и к е т о в является одним из способов оформления изделий пеносила.

3. С п е к а н и е и в с п е н и в а н и е и з д е л и й проводится в высокотемпературной электрической печи на теплопроводных керамических подставках. Равномерный прогрев и спекание брикетов достигались при нагревании их от комнатной температуры до максимальной, равной $1400-1450^{\circ}$. При максимальной температуре образцы выдерживались в течение 20—30 мин.

4. О т ж и г и з д е л и й осуществляется при постепенном охлаждении их в той же печи, в которой проводилось вспенивание. Наиболее ответственный этап отжига находится в интервале от температуры вспенивания до 700° . Ниже 700° образцы могут охлаждаться на воздухе без опасности разрушения.

Пеносил представляет собой мелкопористый материал с закрытыми порами. Механическая прочность изделий находится в прямой зависимости от их объемного веса. Прочность на сжатие была определена на кубиках (размер ребра 25 мм). Она изменяется в пределах от 50 до 120 кГ/см² для образцов с объемным весом от 0,5 до 0,8 г/см³. Изделия из пеносила отличаются высокой термостойкостью. При испытании на термостойкость кубики мелкопористого пеносила (размер ребра 30 мм) выдерживали резкое охлаждение в интервале температур от +1000° до —60° и от —60° до +1000° 10—25 циклов. Пеносил отличается и высокой температуростойчивостью порядка 1300° (гомельское пеностекло деформируется при температуре около 500°, бесщелочное пеностекло — при 1050—1100°).

Высокая термостойкость и температуростойчивость пеносила открывают возможность применения этого материала в качестве изоляции, подвергающейся переменному воздействию температур. Кроме того, отличаясь высокой химической устойчивостью, пеносил может быть применен в качестве кислотоупорного материала для изоляции поверхностей, подверженных воздействию коррозионных сред.

Поступило
24 VII 1959

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ, М. М. ГУСЕЙНОВ
и С. М. МАМЕДОВ

**ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРУГЛЕРОДОВ ХЛОРИРОВАНИЕМ ПЕНТАНОВ
В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА**

В настоящее время гексахлорциклопентадиен, гексахлорбутадиен, гексахлорэтан, тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод и другие хлоруглероды широко применяются в производстве ядохимикатов, холоагентов, пластических масс, синтетических волокон и других химических продуктов. Основными методами синтеза указанных хлоруглеродов являются следующие два метода: 1) ступенчатое хлорирование алканов и хлоралканов, приводящее к образованию смеси, состоящей из хлорзамещенных углеводородов и хлоруглеродов; 2) разложение полихлоралканов, наряду с которым протекают реакции дехлорирования, дегидрохлорирования и уплотнение осколков с образованием хлоруглеродов.

Наиболее удобным методом получения хлоруглеродов мог явиться метод исчерпывающего хлорирования алканов при условиях значительного избытка хлора к алкану и при температурах, способствующих реакции дехлорирования, дегидрохлорирования и распаду хлоралканов. Однако, как известно, при избытке хлора, т. е. при применении четырех и более кратных объемов хлора на один объем алкана цепная реакция хлорирования приобретает взрывной, трудно управляемый характер с образованием сажи, хлористого водорода и других нежелательных продуктов реакции со всеми сопровождающими это явление осложнениями.

Нами разработан способ получения хлоруглеродов: четыреххлористого углерода, гексахлорэтана, тетрахлорэтилена, гексахлорбутадиена и гексахлорциклопентадиена — исчерпывающим хлорированием пентанов в кипящем слое катализатора. Были проведены опыты по хлорированию метана, этана, пропана, бутана и пентанов в кипящем слое и была выяснена зависимость выхода отдельных хлоруглеродов от температуры, времени контакта, отношения реагирующих компонентов и других параметров процесса. В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ были приведены данные по получению четыреххлористого углерода хлорированием метана в кипящем слое.

В настоящем сообщении приводятся данные по получению хлоруглеродов хлорированием нормального пентана в кипящем слое катализатора. Нормальный пентан, примененный в этих исследованиях, был получен ректификацией Карадагского газоконденсата и имел следующие константы: d_4^{20} 0,6260, n_D^{20} 1,3570, т. кип. 36° . Из испытанных катализаторов наибольшей активностью отличалась пемза, вследствие чего приведенные данные относятся к этому катализатору. Аппаратура и порядок производства опытов были идентичны с описанным в сообщении ⁽¹⁾, с той лишь разницей, что в данном случае хлор и пентан вводились в слой кипящего катализатора раздельно, без предварительного смешения.

В табл. 1 приведены результаты исследования катализаторов, полученные при следующих условиях реакции: температура $350-450^\circ$; $\text{Cl}_2 : \text{C}_5\text{H}_{12} = 11 : 1$, скорость хлора 49 л/час, скорость пентана 14 г/час.

Как видно из данных табл. 1, первая фракция, выкипающая в пределах $75-80^\circ$, соответствует четыреххлористому углероду. Константы этой фрак-

Характеристика опытов	№№ опытов					
	25	22	23	30	27	28
Температура °С	350	350	400	400	450	450
Характеристика катализа- тора:						
d_4^{20}	1,6894	1,6890	1,6841	1,6885	1,6890	1,6892
n_D^{20}	1,5480	1,5470	1,5422	1,5480	1,5481	1,5482
Начало кипения, °С	75	74	74	75	74	74
Фракция 75—80° (CCl ₄) выход, %	12,5	10,3	13,8	12,8	11,5	10,4
d_4^{20}	1,5925	1,5928	1,5924	1,5918	1,5940	1,5950
n_D^{20}	1,4612	1,4625	1,4624	1,4601	1,4612	1,4615
Фракция 80—118° (проме- жуточная) выход, %	1,8	0,6	1,0	1,2	2,4	2,8
n_D^{20}	1,4710	1,4720	1,4710	1,4720	1,4770	1,4736
Фракция 118—123° (C ₂ Cl ₄) выход, %	22,7	20,8	21,4	18,0	12,0	12,4
d_4^{20}	1,6215	1,6220	1,6210	1,6218	1,6210	1,6222
n_D^{20}	1,5059	1,5056	1,5054	1,5050	1,5055	1,5056
Фракция 123—185° (проме- жуточная) выход, %	—	0,6	0,8	—	—	—
n_D^{20}	—	1,5310	1,5320	—	—	—
Фракция 185—235° (гекса- хлорбутadiен) выход, %	22,3	23,4	18,4	20,8	15,4	16,2
d_4^{20}	1,6925	1,6931	1,6940	1,6982	1,6970	1,6954
n_D^{20}	1,5560	1,5570	1,5575	1,5542	1,5570	1,5565
Фракция 235—238° (гекса- хлорциклопентадиен) выход, %	21,7	23,9	29,8	33,4	39,0	37,8
d_4^{20}	1,7109	1,7098	1,7108	1,7110	1,7106	1,7108
n_D^{20}	1,5651	1,5644	1,5648	1,5651	1,5648	1,5649
Остаток	17,0	17,6	11,0	10,6	16,0	15,8
Потери	2,0	2,8	3,4	2,2	2,8	3,3

ции близко совпадают с соответствующими константами чистого четыреххлористого углерода. Содержание четыреххлористого углерода в катализате в зависимости от температуры реакции колеблется в пределах 10—14%. Фракция, выкипающая в пределах 80—118° незначительна, состоит из смеси четыреххлористого углерода и тетрахлорэтилена.

Фракция, соответствующая тетрахлорэтилену, выкипает в пределах 118—123°. Константы этой фракции близко совпадают с соответствующими константами чистого тетрахлорэтилена. Содержание тетрахлорэтилена колеблется в пределах 12—23%.

Фракция, выкипающая в интервале 185—235°, состоит из гексахлорбутadiена с незначительной примесью гексахлорэтана. Фракция, отогнанная в пределах 235—238°, соответствует гексахлорциклопентадиену. Физико-химические константы этой фракции совпадают с таковыми, имеющимися

в литературе. Содержание гексахлорциклопентадиена колеблется в пределах 23—40%. Остатки, полученные после разгона, являются кристаллическими продуктами и состоят в основном из октахлорциклопентена.

Таким образом, при исчерпывающем хлорировании пентана в кипящем слое катализатора, в зависимости от температуры реакции, образуются катализаты, содержащие хлоруглероды в следующих количествах: гексахлорциклопентадиена 23—40%, гексахлорбутадиена с некоторым содержанием гексахлорэтана 15—24%, тетрахлорэтилена 12—23% и четыреххлористого углерода 10—15%.

Изменяя температуру, соотношение реагирующих компонентов, время контакта и другие параметры процесса, можно получить катализат с высоким процентным содержанием желаемого хлоруглерода. В разработанных условиях при значительном избытке хлора по отношению к пентану реакция протекает гладко, без взрыва, с высоким выходом хлоруглеродов.

Институт нефтехимических процессов
Академии наук АзербССР

Поступило
29 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Г. Мамедалев, М. М. Гусейнов, Ф. А. Мехтиева, ДАН, 122, № 5, 818 (1958).

Е. М. ВЕЛИКОВСКАЯ и А. А. СТЕКЛОВ

О ВЕРХНЕСАРМАТСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ БАССЕЙНОВ РЕК БОЛЬШОЙ ЛАБЫ И БЕЛОЙ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 22 VI 1959)

В бассейнах рек Большой Лабы и Белой на Северном Кавказе широко развиты неогеновые отложения, извилистой полосой протягивающиеся между гг. Майкопом и Лабинском. До последнего времени возраст наиболее молодых из этих отложений считался верхнесарматским, а некоторыми исследователями условно и меотическим. Условность выделения меотических слоев связана с тем, что палеонтологически охарактеризованные отложения этого возраста известны не были, кроме единственного пункта у г. Лабинска, где обнажаются породы с плохо сохранившейся фауной, принимавшейся за меотическую. Вся серия неогеновых отложений представлена здесь исключительно морскими образованиями, и лишь осадки верхнего сармата выражены породами частью морскими, частью континентальными. Что же касается плиоценовых отложений, то на их существование в пределах рассматриваемой территории до недавнего времени не было никаких указаний. Тем больший интерес вызвало появление статьи В. А. Гроссгейма и П. А. Мchedlishvili (4), в которой дается описание обнажения песчано-глинистых пород, содержащих остатки киммерийской растительности, в нескольких километрах к западу от г. Лабинска. Впервые столь далеко к востоку от области распространения морских среднеплиоценовых отложений обнаруживались их континентальные аналоги, причем их возраст получал палеонтологическое обоснование.

Летом 1958 г. авторы настоящей статьи в составе Кавказской экспедиции Московского университета проводили изучение неогеновых отложений в бассейне рр. Большой Лабы и Белой. Полученные материалы противоречат выводам названных выше исследователей и позволяют высказать соображения о более древнем, а именно верхнесарматском возрасте слоев, содержащих лабинскую флору.

Между Майкопом и Лабинском протягивается высокая, прекрасно выдерживающаяся верхнеплиоценовая терраса, являющаяся в этом районе водоразделом рр. Белой и Большой Лабы. Ее цоколь сложен непостоянными, часто линзообразными пластами преимущественно желтых и ржаво-бурых песков разной, нередко грубой зернистости, неслоистых, частью же косо, или неправильно слоистых, с прослоями и линзами серых и голубоватых глин, песчаников, гравелитов и галечников. Эти породы хорошо обнажены в ст. Ярославской и ее окрестностях, в обрывах террас р. Фарс, а также в ряде пунктов между Фарсом и Большой Лабой. Породы того же характера вскрываются затем в разрезах правобережных террас Большой Лабы у Лабинска и далее к югу у ст. Владимировской. Залегают они почти горизонтально, иногда обнаруживая наклон к северу, не превышающий 5—6°. Любопытно отметить богатство песков окислами железа, выражающееся не только в характерной ржаво-бурой и желтой окраске их, но и в появлении местами железистых корочек у линз глины и даже целых линз бурого железняка. Как хорошо видно в обнажениях по р. Куске у ст. Вла-

мировской, эти слои без видимых следов несогласия подстилаются пемрами и пудинговыми известняками прибрежного характера, содержащими печатки и ядра среднесарматских *Cardium bajaranasi* Koles, *Musculus cf. viculoides* Koles., *Mastra cf. vitaliana* d'Orb., *Trochus ex gr. papilla* Eichw., *Arbottella* sp. и др.* Во многих, легко геологически увязываемых между собой обнажениях этих слоев на площади между Майкопом и Лабинском были обнаружены остатки раковин верхнесарматских моллюсков. Некоторые из этих обнажений располагаются достаточно близко от выходов флороносных пород.

Еще в 1935 г. Н. А. Григорович-Березовским ⁽³⁾ было описано обнажение «кладбищенского бугра» в ст. Ярославской, представляющего остаток высокой надпойменной террасы, в котором в пласте крепкого песчаника были найдены раковины *Mastra caspia* Eichw. Нами в этом обнажении также были собраны остатки *Mastra caspia* Eichw., *M. cf. caspia* Eichw., *M. firma* var. *rotundata* Zhizh. Здесь же, в устьевой части балки Джаксви, гипсометрически выше, почти у бровки верхнеплиоценовой террасы, обнажены желтые, неслоистые пески, в которых местами удалось обнаружить редкие, плохие ядра *Mastra caspia* Eichw. и *M. sp.* Далее к востоку, в большой балке у хут. Красный Кут, примерно на половине расстояния между Ярославской и Лабинском, в 5 км к западу от местонахождения флоры, описанного В. А. Гроссгеймом и П. А. Мchedlishvili, были встречены также большие обнажения. Здесь, на том же гипсометрическом уровне, в котором располагаются флороносные породы, и фактически на их прогибании, в цоколе той же верхнеплиоценовой террасы выходят желтые и ржавые, частью косослоистые пески с тонкими линзами серовато-синих глин, содержащих отпечатки листьев. В одном из этих обнажений породы залегают горизонтально, в другом резко нарушены, падая на север под углом до 40°. Здесь же их рассекают небольшие сбросы с амплитудой до 1 м. Такое залегание пород вероятнее всего связано с местным, локальным нарушением, а может быть вызвано и древними оползнями (?). Среди этих пород проходит пласт желтого, крупнозернистого песчаника с хорошо сохранившимися раковинами *Mastra caspia* Eichw., *M. sp.* и *Solen subfragilis* Eichw.

В 1940 г. В. Т. Малышеком ⁽⁶⁾ было опубликовано описание небольшого обнажения в цоколе низкой правобережной террасы Большой Лабы у моста в Лабинске, где над самой водой выходят темные, тонкослоистые глины, выше — ржаво-желтый мелкозернистый песок. В этих породах им были найдены ядра двустворок и отпечатки листьев. Ссылаясь на определение В. Богачевым в его образцах моллюсков, близких меотическим, и флоры, а также на результаты изучения минералогического состава песков, В. Т. Малышек пришел к выводу о меотическом возрасте пород у Лабинска. Необходимо сказать, что остатки фауны в этом обнажении представлены песчаными ядрами крайне плохой сохранности, и только длительные, тщательные поиски привели, наконец, к тому, что нами были обнаружены пригодные для определения ядра *Mastra cf. caspia* Eichw. и *M. sp.*, доказывающие, что возраст этих пород также верхнесарматский.

В обнажении, описанном В. А. Гроссгеймом и П. А. Мchedlishvili, встречаются разнозернистые, желтые и ржавые, местами косослоистые пески с гравием и мелкой галькой, с линзовидными и неправильными прослоями песчаника, бурого железняка и голубовато-серой глины, содержащей прекрасные сохранившиеся отпечатки листьев. В этом обнажении не встречено меотической фауны, однако нахождение его в единой полосе развития верхнесарматских отложений, залегающих, как было указано, почти горизонтально, и совершенное сходство этого разреза по литологическому характеру с другими, содержащими верхнесарматскую фауну, не оставляют сомнения в том, что возраст флороносных отложений не киммерийский, а верхне-сармат-

* Вся приводимая в статье фауна определена А. А. Стекловым.

ский. Следует подчеркнуть, что список флоры из этого обнажения приведенный в цитируемой работе, не противоречит представлению о сарматском возрасте рассматриваемых слоев. Список включает листопадные формы, которые встречаются в сарматских отложениях Грузии (⁷), отдельные представители — в верхнесарматских отложениях Северного Кавказа (⁵)*.

В работах И. Г. Федотова, А. Н. Афанасьева и других исследователей занимавшихся геологической съемкой полосы между Майкопом и Лабинском, описываемые отложения также рассматриваются как верхнесарматские.

Породы эти по своему характеру представляют осадки очень мелководного бассейна, участками включая дельтовые и озерные отложения, и протягиваются и далее к западу от Майкопа, где они не содержат остатков фауны и описаны С. И. Чарноцким (⁸) и К. И. Богдановичем (¹) под названием «охристо-песчаной толщи», относившейся этими исследователями по возрасту к верхнему сармату, а Н. А. Григорович-Березовским (³) к метотическому ярусу.

В заключение считаем нужным отметить, что плиоценовые отложения все же имеют распространение на указанной территории. Они представляют собой аккумулятивный покров упоминавшейся водораздельной террасы и сложены аллювиальными, буро-красными, вязкими глинами с линзами песков и хорошо окатанной гальки. Относясь по возрасту к верхнему плицену, эти отложения являются аналогом широко распространенной в Северном Предкавказье верхней красноцветной плиоценовой толщи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Богданович, Тр. Геол. ком., 57 (1910). ² Н. Б. Вассоевич, Вестн. Геол. ком., № 6 (1928). ³ Н. А. Григорович-Березовский, Р. В. Кирикова-Шабалина, Уч. зап. Рост. гос. ун-ва, 3 (1935). ⁴ В. А. Гроссгейм, П. А. Мchedlishvili, ДАН, 116, № 5 (1957). ⁵ Е. Ф. Кутузкина, Бот. журн., № 1, 18 (1958). ⁶ В. Т. Малышек, Сов. геол., № 12 (1940). ⁷ М. Д. Узнадзе, Тр. Инст. геол. АН ГрузССР, сер. геол., (13) (1955). ⁸ С. И. Чарноцкий, Тр. Геол. ком., 65 (1911).

* После сдачи нашей статьи в редакцию была опубликована интересная работа Г. Д. Пашкова («Ботанический журнал», 44, 657 (1959)), в которой автор описывает флору собранную им в песчаной толще у г. Лабинска. Г. Д. Пашков указывает, что в составе флоры господствуют листопадные формы умеренного и теплоумеренного климата. Автор считает возможным допустить колебание возраста флороносных отложений от верхнего сармат до среднего плиоцена.

В. Ф. ЕРОХОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ НЕОГЕНОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ о. ИТУРУП
(КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА)

(Представлено академиком А. Л. Яниным 13 VIII 1959)

Наиболее древние отложения о. Итуруп представлены неогеновыми породами. Почти на всей территории острова они перекрыты четвертичными вулканогенными образованиями. Среди пород неогенового возраста, выходящих на дневную поверхность в виде небольших изолированных участков, плиоценовые образования имеют меньшее распространение, чем миоценовые. Однако, как выясняется сейчас, значительную часть плиоценовых пород предыдущие исследователи⁽¹⁾ относили условно к миоценовым ввиду отсутствия палеонтологических данных, позволяющих датировать их возраст. В частности, такими условно миоценовыми образованиями считались туфогенные песчаники и перекрывающие их андезитовые и дацитовые лавы, прослеживающиеся в береговых обрывах и глубоких долинах на северо-западном побережье п-о Медвежьего, между пос. Парусное и Славное.

В 1958 г. на о. Итуруп, в районе охотского побережья п-о Медвежьего, где был составлен разрез от урочища Чистая Речка и почти до мыса Юрицкого. В туфогенных песчаниках из средней части разреза обнаружена в двух местах (рис. 1) ископаемая фауна, позволившая отнести изученные отложения к плиоцену (нижнему?). Приводим краткое описание упомянутого разреза.

В основании разреза залегает покров плотных черных базальтов, имеющих глыбовую, а в верхних частях — толстостолбчатую отдельность. Микроскопически это массивные полифировые породы, содержащие зональный битовнит и иногда (шлиф № 5055) единичные зерна авгита. Основная масса — интерсертальная. Мощность базальтового покрова не менее 50—50 м.

Выше по разрезу на неровной поверхности покрова базальтов залегает пачка туфогенно-осадочных отложений. Она представлена зеленовато-серыми мелкозернистыми туфогенными песчаниками и крупнообломочными туфобрекчиями с прослоями кристалло-литокластических андезитовых туфов. При простирании туфобрекчии переходят в лавобрекчии с сохранением в нижних горизонтах этой пачки зеленовато-серых туфогенных песчаников, в которых захоронена фауна пелеципод, гастропод и брахиопод удовлетворительной сохранности. Общая мощность этой пачки не превышает 80 м.

Венчается разрез темно-серыми слабопористыми лавами андезитового андезито-базальтового состава, которые переходят друг в друга. Там, где наблюдается непосредственное перекрытие нижележащей пачки туфогенно-осадочных образований лавами, последние представлены наиболее кислыми разновидностями, а именно эвпорфировыми двупироксеновыми андезитами с кварцевой обманкой и плагиоандезитами с гиалопилитовой, нередко пилотактовой структурами основной массы. Залегают андезитовые лавы на слаборозрушенной поверхности подстилающих туфогенно-осадочных обра-

зований, выполняя местами понижения долавого рельефа. Общая мощность этих покровов не менее 60 м.

На исследованном участке плиоценовые породы образуют длинные пологие складки северо-восточного простирания с углами падения 5—10°. В местах проявления дизъюнктивных дислокаций угол падения увеличивается до 25—30°.

Породы описанного разреза вмещают интрузивные тела, представленные дайками андезито-базальтового и базальтового состава, содержащими оли-

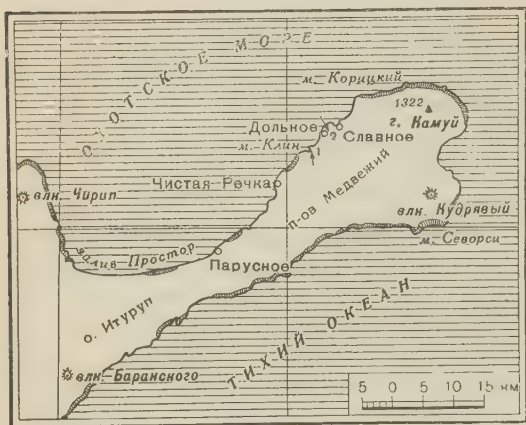


Рис. 1. 1, 2 — места находок ископаемой фауны

bisculptus Dall., Phacoides (Lucinoma) acutelinata Conr., Taras cf. parili Gould, Acmae cf. instabilis Could, Natica janthostoma Desh., Terebratalia cf. schmidtii Arn.

Из приведенного списка многие формы характерны и для верхнего миоцена, и для плиоцена, но присутствие таких форм, как Pecten ex gr. swiftii Bern., P. (Pallium) swiftii Bern. var. etchegoini And., Cardium (Cerastoderma) cf. tigilense Slod., Natica janthostoma Desh., позволяет датировать отложения, вмещающие эту фауну, плиоценом. Эти формы сходны с формами из средней части маруямской свиты Южного Сахалина, помырской и натовской свит Северного Сахалина, эталонской и какертской свит Камчатки, свит юта, котоя и сетано о. Хоккайдо и отложений префектур Акита о. Хонсю; все перечисленные свиты определенно относятся к плиоцену (2, 3).

Таким образом, новые материалы позволяют считать, что нужно повысить возраст отложений охотского побережья северо-восточной части о. Итуруп и отнести их к плиоцену, а следовательно — расширить площадь развития плиоценовых образований на этом острове.

Сахалинский комплексный
научно-исследовательский институт
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
5 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Желубовский, Государственная геологическая карта СССР, Масштаб 1:1000000 (Объяснительная записка), М., 1956. ² К. Капегана, J. Geol. Soc. Japan, 44, 703 (1937). ³ Y. Otuka, J. Geol. Soc. Japan, 43, 726 (1936).

В. С. ЖУРАВЛЕВ и Ю. Я. КУЗЬМИН

О ПРЕДПОЛАГАЕМОМ АЗГИРСКОМ РАЗЛОМЕ В ЮЖНОЙ ЧАСТИ МЕЖДУРЕЧЬЯ УРАЛА И ВОЛГИ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 31 VII 1959)

В южной части междуречья Урала и Волги, от грязей Хаки, сора Арал-сор и Камыш-Самарских разливов на севере до побережья Каспийского моря на юге, простираются пески Северного Прикаспия. Занимаемая ими территория является наименее изученной частью Прикаспийской синеклизы. Вероятно, здесь существуют многочисленные соляные купола, погребенные под мощным чехлом верхнеплиоценовых и четвертичных отложений, однако размещение большинства из них не может быть определено до проведения гравиразведки. В этих местах давно известна и обращает на себя внимание лишь одна линейно вытянутая цепочка куполов, которая протягивается от оз. Баскунчак к низовьям р. Урал.

Еще И. Б. Ауэрбах ⁽⁴⁾, посетивший пески Северного Прикаспия более ста лет тому назад, подметил, что гора Большое Богдо на южном берегу оз. Баскунчак, поднимающиеся над песками холмы урочищ Чапчачи и Бис-чохо, а также гипсовые скалы у г. Гурьева (по-видимому, о. Каменный) расположены на одной линии юго-восточного простирания. Он предположил, что эта линия отвечает разлому, проходящему параллельно простиранию складчатости Кавказа, и что расположенные вдоль него поднятия возникли в результате перехода пермских известняков в гипсы (с увеличением объема вдвое) под воздействием сернистых паров, поднимавшихся по разлому. Позднее линейное расположение поднятий здесь отмечали Н. П. Барбот-де-Марни ⁽⁵⁾, И. В. Мушкетов ⁽¹⁰⁾ и А. П. Карпинский ⁽⁷⁾, причем последний считал их частью «зачаточного кряжа», протягивающегося от Донецко-Сандомирских гор через Канев, Исачки, Донбасс, Большое Богдо и Чапчачи. А. Д. Архангельский ⁽¹⁾ отмечал, что выходы древних образований в Астраханской низкой степи, вероятно, следует рассматривать, как поросты, уцелевшие от постплиоценового опускания. Позднее ⁽²⁾, объединяя эти выходы в единую тектоническую линию, Архангельский указывал, что они являются брахиантиклиналями типа соляных куполов. В своей последней монографии ⁽³⁾ он подчеркивал, что дисклокации Баскунчакского озера, Чапчачи и Бис-чохо лежат на линии западно-северо-западного простирания, параллельно Кавказу и Донецко-Мангышлакской складчатой системе.

Известные ныне выходы верхнеплиоценовых и более древних пород среди хвалыньских песков Северного Прикаспия фиксируют положение соляных куполов, активно развивавшихся в верхнеплиоценовое и четвертичное время. Они протягиваются выдержанной цепочкой от оз. Баскунчак к низовьям р. Урал, по линии, строго параллельной восточной части главного надвига Донбасса, погребенной под отложениями мезозоя и кайнозоя (рис. 1). При этом положение куполов Бал-кудук, Кайнар-тюбе, Кок-дом-тай, Караузек, Кошалак, Сасык-тау и Мын-тюбе фиксируется выходами отложений апшерона. Еще более интенсивное поднятие в верхне-плиоценовое и четвертичное время испытали купола Баскунчак, Азгир (Чапчачи). Хуай-береген и Бис-чохо, соляные массивы которых резко приближены к по-

верхности или даже выведены на нее. Между тем, по данным сейсморазведки, соляные купола за северной кромкой песков Северного Прикаспия в большинстве своем являются закрытыми, с соляными массивами, трансгрессивно перекрытыми отложениями акчагыла (в частности, купола зоны Аралсорского регионального гравитационного максимума). Подошва

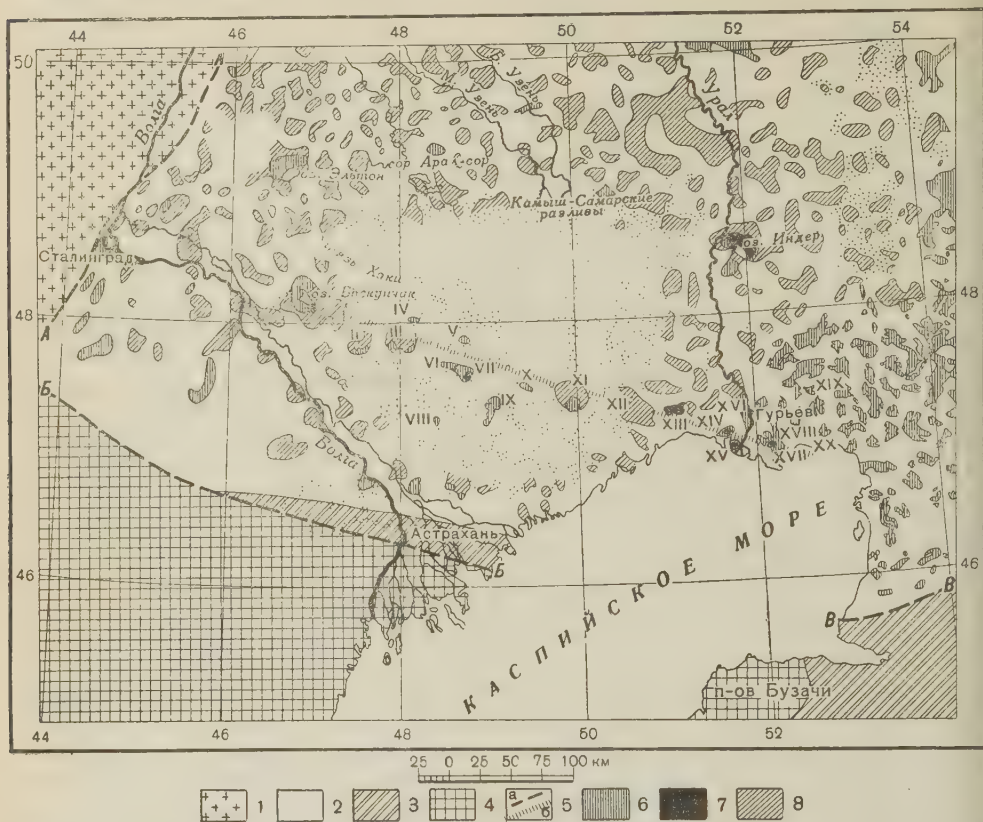


Рис. 1. Схема тектоники юго-западной части Прикаспийской синеклизы. 1 — область относительно неглубокого (до 4—5 км) залегания докембрийского фундамента Русской платформы вне мощного развития кунгура; 2 — область глубокого (свыше 4—5 км) залегания докембрийского фундамента Русской платформы с мощным развитием гидрохимических осадков кунгура — Прикаспийская синеклизы; 3 — зона вероятного развития верхнепалеозойских молассовых формаций у подножия южных субширотных герцинид; 4 — южные субширотные герциниды под мезо-кайнозойским покровом; 5а — основные разломы, перекрытые отложениями, развитыми на поверхности: А—А — Сталинградский, Б—Б — главный надвиг Донбасса, В—В — Южно-Эмбенский, 5б — предполагаемый Азгирский разлом кристаллического фундамента Прикаспийской синеклизы; 6 — соляные купола, выявленные геологической съемкой и сейсморазведкой; 7 — гипсы кунгура на поверхности или непосредственно под маломощными хвалынскими отложениями; 8 — соляные купола, выявленные гравитразведкой. Соляные купола, отмеченные цифрами на схеме: I — Баскунчак, II — Бал-кудук, III — Азгир (Чапчачи), IV — Кайнар-тюбе, V — Кок-домбай, VI — Худай-берген, VII — Бис-чохо, VIII — Караузек, IX — Кошалак, X — Сасык-тау, XI — Мын-тюбе, XII — Багайдыр II, XIII — Новобогатинск, XIV — Кусанбай, XV — Каменный, XVI — Черная речка, XVII — Станция № 2, XVIII — Абжель, XIX — Искине, XX — Ракуша

акчагыла там вскрывается скважинами на абсолютных отметках от —500 до —600 м, причем примерно на тех же глубинах она была вскрыта и в г. Астрахани (—631,5 м).

В низовьях р. Урал эту цепочку соляных куполов продолжают купола Новобогатинск, Кусанбай, Каменный, Черная речка и Станция № 2. соляные массивы которых приближены к поверхности, а гипсы, залегающие в кровле соли, нередко обнажены. Подсолевое ложе в районе этих купо-

лов, по данным сейсморазведки, прослеживается на глубинах 6100—6400 м (⁴). При таких глубинах его залегания сосредоточение открытых соляных куполов в низовьях р. Урал невольно обращает на себя внимание. Дело в том, что восточнее открытые соляные купола немногочисленны, встречаются изолированно и расположены обычно вдоль границы распространения соленосных отложений кунгура, где подсолевое ложе залегает на значительно меньшей глубине (Карачунгул, Кумыз-тюбе, Саркрамабас, купол Замятина, Джилансаид).

Наличие в низовьях р. Урал куполов открытого типа свидетельствует об интенсивном подъеме их в верхнеплиоценовое и четвертичное время, подтверждаемом исключительно интенсивным прогибанием компенсационных мульд, сопровождающих эти купола. На далекой периферии северного крыла купола Новобогатинск в сопровождающей его компенсационной мульде скважины №№ 125 и 126 были остановлены на глубинах 1145 и 1792 м в отложениях апшерона. Общая мощность отложения верхнего плиоцена в этой мульде, по данным сейсморазведки, достигает 3500 м — величина, уникальной для Прикаспийской синеклизы. В Базар-тубинской компенсационной мульде, общей для куполов Кусанбай, Каменный и Черная речка, скважины, пробуренные Прикаспийской экспедицией Всесоюзного аэро-геологического треста, до глубины 150 м не вышли из бакинских отложений. Наконец, к востоку от купола Станция № 2, в западной части, общей для куполов Абжель, Искине и Ракуша Абжель-Ракушинской межкупольной депрессии, обособляется весьма глубокая компенсационная мульда, в пределах которой, по данным сейсморазведки, подошва палеогена прослеживается на глубине не менее 2 км (¹¹). Именно в этой мульде Ю. П. Никитина (1955 г.) обнаружила отложения верхов палеогена, нижнего и среднего миоцена, нигде более в пределах Прикаспийской синеклизы не известные. Она выделила здесь в абжельскую свиту (мощностью свыше 30 м) буровато-серые, зачастую темно-серые глины с галькой кварца, гнездами глауконита и прослоями буровато-зеленых глинистых песков. По комплексу микрофауны она сопоставила отложения этой свиты с нонионидовым горизонтом среднего и верхнего майкопа и предположила, что абжельская свита может относиться к верхнему олигоцену — нижнему миоцену. К среднему миоцену (чокракскому горизонту), по ее же данным, должны быть отнесены фаунистически охарактеризованные породы вышележащей красноцветной карбонатной и гипсоносной толщи (до 70 м мощностью). Появление этих отложений, неизвестных в других компенсационных мульдах Прикаспийской синеклизы, и необычная мощность отложений палеогена — все это свидетельствует о синхронном интенсивном росте куполов, окружающих Абжель-Ракушинскую межкупольную депрессию и лежащих на прямом продолжении цепочки куполов, протягивающихся от оз. Баскунчак к низовьям р. Урал.

Близ крайнего западного в этой цепочке купола Баскунчак также обособляется интенсивно прогнутая компенсационная мульда, которой соответствует оз. Баскунчак с отметкой поверхности — 18 м. Скважина, заданная в его центральной части, при забое 260 м не вышла из самосадочной поваренной соли четвертичного возраста, мощность которой, по данным электро-разведки, составляет не менее 600 м. Об интенсивном прогибании озерной котловины свидетельствует наличие в одной из скважин, заданных в ее северо-восточной части, бакинских глин до 111 м мощности с углами наклона, увеличивающимися к забою от 45 до 85°. Характерно, что на г. Большое Богдо (высотой до 149,3 м), поднимающейся в 1,5 км от юго-восточного берега озера, отложения апшерона прослеживаются на высотах до 110 м (¹²).

Об интенсивном росте в новейшее время соляных куполов этой цепочки и о вероятном перераспределении соли в кровле их соляных массивов свидетельствует наличие над их сводами мульд, испытавших абсолютные прогибания. Так, на куполе Азгир (Чапчачи), в урочище Ужантатор, по данным С. С. Коробова, обособляется крупная мульда, в которой мощность хвалынских и хазарских отложений превышает 140 м. Купола Бис-чохо и

Худай-берген, по-видимому, разделены крупной мульдой Бис-оба, в которой мощность хвалынских отложений заметно возрастает, а абсолютные отметки поверхности соров снижаются до —27 м (она опущена на 30 м ниже гипсового поля купола Бис-чохо и на 40 м ниже гряды казанских известняков купола Худай-берген). Всем остальным куполам, выявленным в песках Северного Прикаспия по выходам отложений апшерона среди сплошного поля хвалынских отложений, всегда соответствуют пологие увалы. Последние, резко выделяясь среди однообразного песчаного ландшафта, настолько четко выражены в рельефе, что местное население называет их горами («тау»).

Касаясь вопроса о генетической связи этой линии активно развивавшихся соляных куполов с более крупными вмещающими формами, отметим, что, по нашему мнению, купола ее локализуются в зоне резкого погружения подсолевого ложа к центральной части Прикаспийской синеклизы. Не исключено, что эта зона отвечает разлому ее кристаллического фундамента, который можно наметить лишь предположительно и назвать Азгирским. Локализация активно развивавшихся соляных куполов в зоне разлома кристаллического фундамента, подобная описанной нами, наблюдается в северной части Днепровско-Донецкой впадины. Там, на участке Синевка—Ромны, по данным сейсморазведки и структурно-картировочного бурения, устанавливается наличие флексуры, обращенной к центральной части впадины. Четкость ее возрастает с глубиной, причем вниз она переходит в сброс, выраженный в фундаменте уступом. К изгибам этой флексуры приурочены соляные купола Дмитровка, Ромны, Синевка, Валки, а на ее опущенном крыле появляются весьма глубоко прогнутые компенсационные мульды (8, 9, 13).

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
27 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Землеведение, 18, кн. 4 (1911). ² А. Д. Архангельский, Геологическое строение СССР, 1932. ³ А. Д. Архангельский, Геологическое строение и геологическая история СССР, 1941. ⁴ И. Б. Ауэрбах, Зап. Русск. геогр. общ. (по общей географ.), 4, 1871. ⁵ Н. П. Барбот-де-Марни, Горн. журн., 2 (1874). ⁶ М. И. Баренбойм, ДАН, 101, № 1 (1955). ⁷ А. П. Карпинский, Очерки геологического прошлого Европейской России, Петроград, 1919. ⁸ Ю. А. Косыгин, Бюлл. МОИП, отд. геол., 21, в. 3 (1946). ⁹ Ю. А. Косыгин, М. И. Бланк, Бюлл. МОИП, отд. геол., 33, в. 6 (1958). ¹⁰ И. В. Мушкетов, Тр. Геол. ком., 14, № 1 (1893). ¹¹ Н. В. Неволин, Прикл. геофизика, в. 4 (1948). ¹² П. А. Православлев, Матер. к познанию нижне-волжских каспийских отложений, Варшава, 1908. ¹³ М. В. Чирвинская, Сборн. Тектоника нефтеносных областей, 2, 1958, стр. 204.

П. Ф. ИВАНКИН, П. В. ИНШИН, В. С. КУЗЕБНЫЙ и П. Г. ВЕДЕРНИКОВ

О «ДОБАТОЛИТОВЫХ» ПОРФИРОВЫХ ИНТРУЗИВАХ РУДНОГО АЛТАЯ И ИХ РУДОНОСНОСТИ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 19 VIII 1959)

Порфиновые интрузивы на Рудном Алтае имеют широкое распространение. С ними в ряде рудных районов пространственно тесно связаны ореолы гидротермально измененных пород, а также залежи колчеданных медных полиметаллических руд. Поэтому вопросу изучения порфиров на Алтае всегда придавалось большое значение. В ранних металлогенических сводках (¹, ³, ⁶) обычно выделялись две группы порфировых пород: а) эффузивные породы, участвующие в разрезах среднего палеозоя, и интрузивные породы, участвующие в разрезах среднего палеозоя, и интрузивные верхнепалеозойские. Последние рассматривались как поздние дериваты рудоносного Змеиногорского гранитоидного комплекса. Впоследствии детальными геолого-ъемочными и тематическими работами в полях эффузивов были выявлены многочисленные порфиновые гипабиссальные и субэкструзивные интрузивы, которые некоторыми геологами были отнесены к субвулканическим телам девонского возраста (², ⁷, ⁸).

Практическое решение задачи по составлению прогнозно-металлогенических карт потребовало ряда дополнительных исследований. Особый интерес представлял вопрос о возрастном расчленении порфировых пород и определении их роли в металлогении.

В результате исследований, проведенных нами в 1953—1958 гг., установлено, что на Рудном Алтае, кроме вышеуказанных порфиров, широко развиты также порфиновые интрузивы предположительно посленижневизьского возраста. Формирование их происходило в процессе основных глыбово-кладчатых движений, создавших главные геологические структуры Рудного Алтая, и предшествовало внедрению гранитоидов Змеиногорского комплекса. В прошлом эти интрузивы относились либо к ранним эффузивным и субвулканическим образованиям, либо к поздним «малым интрузиям» (⁴). Количество таких «добатолитовых» порфиров велико. Они сопровождаются характерными для них изменениями пород, а также рудообразованием. Все это позволяет выделять указанные магматические породы в виде самостоятельного «добатолитового» комплекса порфировых интрузивов.

По составу последние представлены кварц-полевошпатовыми и кварцевыми порфирами, преимущественно с фельзитовой и микрогранитовой основной массой. Нередко они сопровождаются эруптивными брекчиями. В размещении порфиров намечаются определенные закономерности: с одной стороны, они тяготеют к глубинным разломам, таким, как Иртышская и Северо-Восточная зоны смятия, вдоль которых образуют характерные интрузивные пояса, с другой — они приурочиваются к блокам палеозойских отложений, окруженным по периферии крупными интрузивами гранитоидов.

Детально порфиновые интрузивы нами изучались в полосе, прилегающей к Иртышскому глубинному разлому на протяжении около 200 км, а также в Верхубинском и Бухтарминском районах, где они представлены многими десятками залежей, размеры которых варьируют от 0,1—0,2 до 10—12 км².

Интрузивы четко контролируются локальными разломами, зонами повышенного расщепления и межпластовыми отслоениями в пологих складчатых структурах и поэтому залегают в форме неправильных штоков, лакколитов, силлов или даек. Они прорывают и метаморфизуют девонские, турнейские и нижневизейские дислоцированные отложения. В свою очередь, залежи порфиров характеризуются метаморфическими изменениями, пересекаются и подвергаются изменению около гранитов, плагитогранитов и диоритов Змеиногорского комплекса, вероятно верхнекарбонowego или пермского возраста. Все это позволяет связывать образование «добатолитовых» порфиров с периодом наиболее интенсивных складчатых движений на Алтае (саурская фаза), имевших место в предверхневизейское время.

Порфировые интрузивы подверглись интенсивным и широко проявленным послемагматическим изменениям, приведшим к образованию пропилитов и кварцитов с возникновением в них оруденения «меднопорфирового» типа. Характер минерализации меняется вместе с фациальным изменением состава порфиров. Фельзиты и фельзит-порфиры, отвечающие верхним частям массивов, при метаморфизме превращаются во вторичные кварциты, состоящие из кварца, серицита, пирита, реже пиррофиллита. Во вмещающих полимиктовых породах, кроме того, образуются хлорит и альбит. В более полнокристаллических кварцевых и кварц-полевошпатовых порфирах появляются кварцы, эпидот, альбит, калиевый полевой шпат, хлорит, пирит и серицит. Полимиктовые породы в зоне экзоконтактов подвергаются интенсивной пропилитизации. Изменение гранит-порфировых разностей выражено слабее, однако в зонах экзоконтактов в этом случае возникают кварц-полевошпат-эпидотовые роговики, местами с гранатом и пироксеном. Ореолы калишпатизации становятся более значительными. В целом картина фациального изменения порфиров и сопутствующего им метаморфизма пород близки к той, которую описал Ю. А. Кузнецов ⁽⁵⁾ для северо-запада Алтая. Ранние рудные минералы выпадают в процессе метаморфизма, причем халькопирит проявляется преимущественно в кварцитах, а галенит и сфалерит — в пропилитах. В более глубоко располагающейся зоне ороговикования и калишпатизации пород отложения сульфидов обычно не происходит. Процесс метаморфизма порфиров приводит к образованию больших по размерам ореолов гидротермально измененных пород, содержащих рассеянные рудные минералы (пирит, халькопирит, сфалерит и галенит). Промышленных скоплений рудных минералов в это время, по-видимому, не образуется.

Описанный метаморфизм постепенно сменяется околотрещинным изменением порфиров и пород кровли, причем в связи с ним образуются вкрапленные, реже гнездовые и массивные сульфидные руды. Размеры рудных тел невелики. Среди них преобладают небольшие скопления, не имеющие промышленного значения. В благоприятных структурно-тектонических условиях формируются небольшие медные и медно-цинковые месторождения, примерами которых являются Бухтарминское, Чудакское, Сугатовское, Локтевское и др. В связи с описываемыми порфирами известны также скопления алюмокварцитов, содержащих пиррофиллит, андалузит, диаспор.

Таким образом, оригинальные металлогенические представления И. Ф. Григорьева ⁽¹⁾, достоверность которых впоследствии была взята под сомнение многими геологами, по существу оказались правильными применительно к описываемому магматическому и рудному комплексам. Но они не могут быть распространены на главные промышленные типы месторождений Рудного Алтая ⁽⁴⁾.

Подводя итог, мы должны подчеркнуть, что в сложном и длительном процессе рудноалтайского магматизма комплекс «добатолитовых» порфиров занимает определенное место: он является как бы переходным звеном между ранней формацией изверженных пород, представленной преимущественно туфами, эффузивами и субэкструзивами среднего палеозоя («спилито-кварцитофировая формация»), и гранитоидным интрузивным комплексом верхнего палеозоя, который во времени сменяется комплексом «малых интрузий»

). Рудоносность этих четырех комплексов различна: ранний вулканический комплекс, по-видимому, не сопровождался образованием месторождений цветных металлов; комплекс «добатолитовых» порфировых интрузий привел к возникновению многочисленных ореолов рассеянного оруденения мелких месторождений; продуктивность Змеиногорского комплекса более значительна, хотя крупных промышленных месторождений скарново-сульфидного типа на Рудном Алтае пока не известно. Наконец, с наиболее поздними интрузивными породами, образующими комплекс «малых интрузий» порфиров и порфиритов, ассоциируют крупные и весьма крупные залежи медных и полиметаллических руд.

Горно-металлургический
научно-исследовательский институт
Академии наук КазССР

Поступило
15 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Ф. Григорьев, Основные черты металлогении Рудного Алтая и Калбы. Борн. Большой Алтай, 1, 1934, стр. 37. ² И. В. Дербиков, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 96 (1952). ³ Н. А. Елисеев, Петрография Рудного Алтая и Калбы, Изд. АН СССР, 1938. ⁴ П. Ф. Иванкин, Полиметаллические месторождения Приир-тшья, М., 1957. ⁵ Ю. А. Кузнецов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1951). П. В. Нехорошев, Тектоника и металлогения Алтая и Калбы, М., 1951. В. И. Чернов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 125 (1954). ⁶ Е. Б. Яковлева, Изв. АН СССР, сер. геол., № 10, 98 (1956).

Ю. И. СЕЛИН

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФАУНИСТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ
ОЛИГОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИДНЕПРОВСКОГО
МАРГАНЦЕВОРУДНОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 13 VIII 1959)

Первые сведения о моллюсках из рудного слоя Никопольского марганцевого месторождения были опубликованы Н. А. Соколовым⁽²⁾ еще в 1901 г. Позднее списки фауны моллюсков из рудных и надрудных слоев этого месторождения приводились в работах других авторов⁽²⁻⁴⁾. Однако вследствие чрезвычайной бедности продуктивной толщи Никопольщины фаунистическими остатками вопрос о возрасте руды и рудовмещающих пород этого района все еще окончательно не был решен.

В районе г. Большого Токмака карбонатные марганцевые руды впервые были обнаружены Ю. Б. Бассом⁽⁵⁾ в 1938 г. Этим же автором приводятся первые сведения о наличии фауны моллюсков в покрывающих рудный слой темно-серых глинах.

В дальнейшем М. Н. Ключниковым⁽⁶⁾ в надрудных глинах Больше-Токмакского месторождения были констатированы следующие виды: *Nucula compta* Goldf., *Cardita tuberculata* Münster., *Pectunculus obovatus* Lamk., *Palliolum mayeri* Hofm., *Pseudamussium corneus* Sow., *Lucina ex gr. menardi* Desh., *Astarte* sp., *Gardita* sp., *Ostrea* sp., *Dentalium* sp. и *Turritella* sp., — по наличию которых М. Н. Ключников судил об одновозрастности этих глин с хадумским горизонтом майкопской свиты Северного Кавказа и Крыма. В 1957 г. данный вывод был подтвержден М. Ф. Носовским⁽⁷⁾, определившим в надрудных глинах следующие виды: *Lucina bathalpaschinica* Korob., *Cardita latesulcata* Nyst., *C. borissjaki* Sok., *C. domgeri* Sok., *Pecten ex gr. complanatus* Sow., *Cuspidaria ninae* Korob., *Dentalium novaki* Koen., *Natica nysti* Orb., *Crassatella woodi* Roen., *Nucula cf. decheni* Phil., *Astarte* sp., *Dentalium* sp.

В ходе разведочных работ было установлено, что марганцевые руды Больше-Токмакского месторождения являются непосредственным продолжением никопольских; связь между ними в районе Конкских плавней нарушена в результате эрозионной деятельности Днепра в четвертичное время. Поэтому изучение моллюсков рудоносных отложений Больше-Токмакского месторождения весьма ценно для установления стратиграфического положения руд всего Приднепровского марганцеворудного бассейна.

В 1952—1957 гг. при проведении поисковых и разведочных работ в пределах Больше-Токмакского месторождения мной была собрана большая коллекция моллюсков из рудного слоя и нижней части надрудных глин*. В рудном слое данного района моллюски были найдены впервые. Здесь были обнаружены следующие виды: *Nucula compta* Goldf., *Cardium ex gr. cingulatum* Koen., *Astarte kickxi* Nyst., *Cardita tuberculata* Münster., *Cordiopsis incrassata* Sow., *Circe edwardsi* Koen., *Pectunculus obovatus* Desh., *Chlamys picta* Goldf., *Chl. composita* Sandb., *Ch. cf. permista* Beyr., *Thracia cf. arcuata* Koen., *Panope heberti* Bosq., *Calyptrea striatella* Nyst. и *Barbatia* sp.

* Изучение этой коллекции производилось под руководством И. А. Коробкова, которому выражаю искреннюю благодарность.

В надрудных глинах, где фауна более обильная, мной обнаружены *Nucula compta* Goldf., *N. chasteli* Nyst., *Nuculana perovalis* Koen., *N. gracilis* Desh., *Lucina bathalpaschinica* Korob., *Thyasira unincarinata* Nyst., *Tellina angiuscula* Beyr., *Arba* cf. *protensa* Koen., *Cardium* ex gr. *cingulatum* Roen., *Starte kickxi* Nyst., *Cardita tuberculata* Münst., *C. kickxi* Nyst., *C. boris-aenica* Noss., *Isocardia ciprinoides* Koen., *Pitar porrecta* Koen., *P. circularis* Ben., *Cordiopsis incrassata* Sow., *Pectunculus obovatus* Desh., *P. willamsi* K., *Limopsis striata* Rov., *Chlamys aturi* Tourn., *Chl. picta* Goldf., *Chl. tiquata* Rov., *Chl. composita* Sand., *Pseudamussium corneum* Sow., *P. cossmanni* Koen., *Thracia arcuata* Koen., *Pholadomya alata* Koen., *Panope berti* Bosqh., *Corbula* sp., *Calyptra striatella* Nyst., *Natica achatensis* Recluz, *Turritella planispira* Nyst., *Pleurotoma silisii* Koninck, *Scaphander dilatatus* Phill., *Cancellaria* sp., *Apporchais* sp., *Pirula* sp., *Fusus* sp.

Сравнение помещенных выше списков показывает, что рудные слои и нижняя часть надрудных глин содержат идентичную фауну; различие здесь качественное, а лишь количественное. Изучение новых, более обильных слоев уже не оставляет сомнений в одновозрастности указанных отложений хадумским горизонтом Северного Кавказа и Крыма. Общими для рудных надрудных слоев Больше-Токмакского месторождения и хадумским горизонтом Северного Кавказа и Крыма являются следующие виды: *Nucula compta* Goldf., *Nuculana perovalis* Koen., *Lucina bathalpaschinica* Korob., *Thyasira unincarinata* Nyst., *Astarte kickxi* Nyst., *Cardita tuberculata* Münst., *Starte kickxi* Nyst., *Pectunculus obovatus* Desh., *Limopsis striata* Kov., *Pseudamussium corneum* Sow., *P. cossmanni* Koen., *Natica achatensis* Recluz., *Pleurotoma silisii* Koninck, и *Scaphander dilatatus* Phill.

Олигоценовый возраст хадумского горизонта уже давно был установлен А. Коробковым⁽⁸⁾ и в последующем не подвергался сомнению. Наши находки фауны дают еще более убедительный материал для подтверждения принадлежности хадумского горизонта и его возрастных аналогов к нижней части олигоценовых отложений. Наиболее важными в этом отношении являются *Nucula chasteli* Nyst., *Nuculana gracilis* Desh., *Isocardia ciprinoides* Koen., *Pitar porrecta* Koen., *Chlamys picta* Goldf., *Chl. aturi* Tourn., *Chl. composita* Sand., *Thracia arcuata* Koen., *Pholadomya alata* Koen., *Calyptra striatella* Nyst. и *Turritella planispira* Nyst. Большинство этих видов встречается в олигоценовых отложениях Украины, Крыма и Кавказа вперемежку, но в Западной Европе они широко известны именно в олигоцене.

Приуроченность марганцевых руд в северной и северо-восточной части Черноморской впадины к нижней части олигоценовых образований, где они отложились в виде непрерывной полосы на протяжении свыше 200 км, обуславливает необходимость проведения тщательного изучения марганцевосприимчивости прибрежных фаций одновозрастных отложений во всех ближайших районах их распространения.

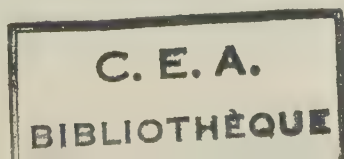
В заключение следует отметить, что в данном сообщении не упоминаются демичные виды. Процент этих видов невелик. Большинство из них в той или иной мере близки уже известным олигоценовым видам.

Киевский геологоразведочный трест
«Киевгеология»

Поступило
5 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Соколов, Тр. Геол. ком., 18, в. 2 (1901). ² Л. Г. Каманин, С. С. Слодкевич, ДАН, 26 (1930). ³ В. С. Слодкевич, Тр. Гл. геол.-разв. авл., в. 89 (1932). ⁴ И. А. Лепикаш, Бюлл. МОИП, 15 (1937). ⁵ Ю. Б. Басс, л. журнал АН УССР, 8, в. 1 (1941). ⁶ М. Н. Ключников, Геол. журнал УССР, 12, в. 2 (1952). ⁷ М. Ф. Носовский, Научн. зап. Днепротр. гос. в., 8, в. 4 (1957). ⁸ И. А. Коробков, Тр. Геол. служ. Грознефти, 9 (1937).



В. Н. УТРОБИН

**ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МОРФОЛОГИИ, ГИПСОМЕТРИИ
И ГЕНЕЗИСА ДОТРЕТИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВНЕШНЕЙ ЗОНЫ
ПРЕДКАРПАТСКОГО ПРОГИБА И ЮГО-ЗАПАДНОЙ ОКРАИНЫ
РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 4 VII 1959)

Поверхность несогласия между осадками гельветского и тортонского ярусов и подстилающими их мезо-палеозойскими отложениями в пределах рассматриваемой нами территории не вызвала большого интереса у исследователей. Обычно считалось, что она является сглаженной, слабо волнистой и не влияет на условия залегания перекрывающих пород⁽¹⁾. Только в некоторых районах были известны неровности древнего рельефа с амплитудой 50—70 м⁽²⁻⁴⁾. Исследования последних лет показали, что эта поверхность чрезвычайно неровная и что она значительно предопределила условия залегания, мощности и фации перекрывающих ее осадков^(5,6). В зависимости от характера и амплитуд этой древней поверхности на юго-западной окраине платформы и во внешней зоне Предкарпатского прогиба* выделяются четыре области, или зоны. При этом поверхность первых двух областей представляет собой всхолмленную, наклонную к юго-западу равнину, прорезанную древней гидрографической и овражно-балочной сетью. Амплитуды древнего рельефа там не превышают 100—150 м.

Гипсометрия дотретичной поверхности третьей и четвертой областей характеризуется резкими колебаниями и пространственной неоднородностью. Отдельные отметки этой поверхности, расположенные даже рядом друг с другом, часто неодинаковы, что указывает на существование многочисленных мелких возвышенностей и углублений. На общем фоне этой неровной погружающейся поверхности четко намечаются постепенно увеличивающиеся на запад и юго-запад и в большинстве случаев ветвящиеся углубления, пологие плоские поднятия и линейные, ориентированные с северо-запада на юго-восток уступы. Параллельно крупным уступам протягиваются плоские пониженные участки (рис. 1).

Условия залегания пород вдоль уступов, а также пространственная приуроченность их к известным флексурам и сбросам внешней зоны и краев платформы свидетельствуют о тектоническом их происхождении. Четко выраженный уступ, протягивающийся от государственной границы с Польшей через Яворов, Городок (западнее), Комарно (восточнее) до р. Днестр соответствует Городокскому сбросу. Амплитуда и форма уступа находятся в прямой зависимости от формы и амплитуды сброса. В 5—6 км севернее восточнее Комарно от Городокского сброса отделяется Гуминецкий сброс. Последнему соответствует также уступ поверхности пород верхнего меларавный 300—400 м. К югу от Комарно Городокский сброс разветвляется на Малогорожанскую и Мединичскую флексуры. Вдоль этих флексур наблю-

* Определения «юго-западная окраина Русской платформы», «внешняя зона Предкарпатского прогиба», а также наименования отдельных подзон прогиба в пределах западных областей Украины употребляются в современном их понимании и пространственном положении^(6,7).

ются уступы с амплитудами от 250 до 400 м. Медыничская флексура и Городокский сброс располагаются над зоной глубинного разлома вдоль западного борта Львовско-Люблинской верхнемеловой впадины. К западу от этой нии дотретичная поверхность слагается породами средней и верхней юры складчатого палеозоя, образующими фундамент Крукеничской подзоны, к востоку и юго-востоку от нее распространены породы верхнего мела (⁶). Наряду с Городокским сбросом, в рельефе дотретичной поверхности Крукеничской подзоны хорошо намечаются Краковецкий и Судово-Вишнянский сбросы. На участке между Судовой Вишней и Рудками амплитуда Судово-Вишнянского сброса незначительна, и он, вероятно, переходит в пологую флексуру; в связи с чем там и не наблюдается четкого тупа. Севернее с. Медыничи этот сброс сливается с Медыничской тексурой.

В районе с. Развадов уступы, образованные Малогорожанской флексурой Гуминецким сбросом, смыкаются, образуя четкий региональный уступ амплитудой до 1000 м, соответствующий Калушскому сбросу. Этот сброс, для по условиям залегания гипсоангидритовой свиты, между с. Лисец и Испас становится более пологим, а юго-восточнее последнего разветвляется на Стороженецкую и Косовскую флексуры. В поверхности пород верхнего мела этим флексурам соответствуют пологие уступы с амплитудой 300—350 м.

Вдоль пологих флексур, отделяющих Станиславскую подзону прогиба края платформы, по линии Жидачев, Журавно, Войнилов, Станислав (северо-восточнее), Тысменица, Тлумач, Обертын и Заставна также протягиваются уступы дотретичной поверхности. Амплитуда его не превышает 100—200 м, в связи с чем он почти не отражен на нашей карте.

К юго-западу от крупных линейных уступов намечаются полосы пониженных отметок дотретичной поверхности. Условия залегания и мощности пород тортона и сармата в пределах этих полос показывают, что они соответствуют синклиналям. Так, вдоль Калушского сброса и Малогорожанской флексуры протягивается Калушская присбросовая синклиналь, а к Городокскому и Краковецкому разломам приурочены соответственно Городокская и Краковецкая синклинали. Образование присбросовых синклиналей соответствующих им полос пониженных отметок связано с интенсивным погибанием присбросовых зон по сравнению с районами, расположенными юго-западнее.

К юго-западу от Калушской и Городокской синклиналей параллельно протягиваются Дашавско-Богородчанская и Свидницко-Опарская зоны пониженных отметок дотретичной поверхности. Условия залегания и мощности пород в пределах этих зон показывают, что они представляют антиклинального типа складки, возникшие в тортонское и сарматское время. Кроме того, к этим зонам местами приурочиваются крупные эрозионные выступы современного рельефа и структуры облекания над ними. К числу таких сложных лигенных структур, возникших под влиянием как тектонических, так и эрозионных процессов, необходимо отнести Рудковскую, Угерскую, Биль-Волицкую, Дашавскую и Кадобнянскую складки.

Вдоль сбросов и флексур и связанных с ними уступов происходит редкое увеличение мощностей пород тортона и сармата. Условия залегания этих пород указывают на то, что все отмеченные выше сбросы и флексуры формировались в процессе накопления тортонских и сарматских осадков, на границе участков большего и меньшего прогибания, интенсивного и медленного надконакопления, что отмечалось и ранее (⁸). Поэтому разрыв сплошности пород вдоль сбросов наблюдается только в нижележащих породах, вверху же в разрезе этот разрыв ближе к земной поверхности переходит в пологий тексурный изгиб. Такой характер образования сбросов и флексур обусловлен широким развитием процессов подводного размыва и рецессии на поднятых крыльях в тортонское и сарматское время. Дотретичная поверхность поднятых крыльев сбросов и некоторых флексур, примыкающая к плоско-

сти сбрасывателя или смыкающему крылу флексуры,— как правило, полуглая, сильно эродированная. При этом породы, смытые с поднятых крыльев, были переотложены — в виде гравия, галек, обломков и валунов — осадки, слагающие опущенные крылья.

В современной гипсометрии дотретичной поверхности окраины платформы и внешней зоны прогиба четко намечаются многочисленные, ориентированные в общем плане с северо-востока на юго-запад, постепенно увеличивающиеся и прихотливо ветвящиеся углубления. Эти углубления врезаны в различные породы, слагающие подтретичную поверхность, и заполнены осадками гельветского, тортонского и сарматского ярусов. Они имеют U-реже V-образную форму поперечного профиля, а глубина их изменяется с нескольких десятков до многих сотен метров. Форма и конфигурация этих углублений, глубокий врез в породы мезозоя и палеозоя, а также условия залегания и состав выполняющих пород указывают на то, что это отрицательные формы древнего рельефа — древние речные долины, погребенные под мощной толщей пород среднего и верхнего миоцена. Наиболее крупные углубления соответствуют Ходоровской и Коломыйской древним долинам и их боковым составляющим (^{5, 6}).

Ходоровская долина начинается у Бобрки и Перемышлян и на всем своем протяжении имеет почти всюду юго-западное направление русла (см. рис. 1). Глубина вреза ее в породы мела и юры постепенно возрастает в том же направлении и составляет к юго-западу от Перемышлян несколько десятков метров, у Ходорова 200—250 м, к югу от Жидачева 350 м, севернее Дашавы 450 м, а по отношению к водоразделу Угерской и Бильче-Волицко-возвышенностей глубина долины составляет не менее 700 м. Наклоны бортов долины изменяются от 2—5 до 10—18°. Ширина долины обычно 1,8—2,5 км, но в участках слияния с боковыми притоками возрастает до 3,5—4 км. В настоящее время она прослежена на расстоянии более чем 70 км. Крупными правыми ее притоками являются Пустомытовская и Раздольская долины. Слева же в нее впадает Молодыничская и Сулятычская долины. Каждый из крупных притоков имеет также многочисленные боковые составляющие (см. рис. 1).

Наиболее крупное эрозионное углубление в рельефе дотретичной поверхности образовано Коломыйской древней долиной, которая в верхней своей части врезана в породы девона и силура; она имеет каньонообразную форму поперечного профиля, заполнена отложениями гельветского и тортонского ярусов и несколько раз меняет свое направление (⁹): к югу от Городенки проходит севернее Заболотова, восточнее Коломыи, через Коршеву и Отыню. Глубина эрозионного вреза долины в породы мела, юры, девона и силура постепенно возрастает в направлении уклона русла. По данным сейсмических исследований и разрезам скважин, глубина ее определяется севернее Заболотова в 500—550 м, северо-восточнее Коломыи в 600—700 м, а в Коршеве 800 м. В районе слияния Станиславской и Коломыйской долин глубина их над водоразделом возвышенности Слободки Лесной превышает 1000 м. Борта описываемой долины крутые — от 10—12 до 25—30°, но местами уклон их не превышает 5—6°; ширина ее непостоянна и изменяется от 1—1,5 км к северу от Городенки до 8—12 км в районах Коршева и Отыни.

Таким образом, дотретичная поверхность края платформы и внешней зоны прогиба имеет сложное полигенное происхождение; на современный ее облик и гипсометрию повлияли как тектонические, так и эрозионные процессы. Тектонические процессы создали ряд линейно вытянутых уступов понижений и поднятий, а также повлияли на общий наклон ее к юго-западу. Эрозионные процессы, характер и интенсивность которых зависели главным образом от тектоники, были более многообразны в своем проявлении.

В догельветское время (в палеогене и нижнем миоцене) на общей части территории окраины платформы и внешней зоны прогиба, представлявшей

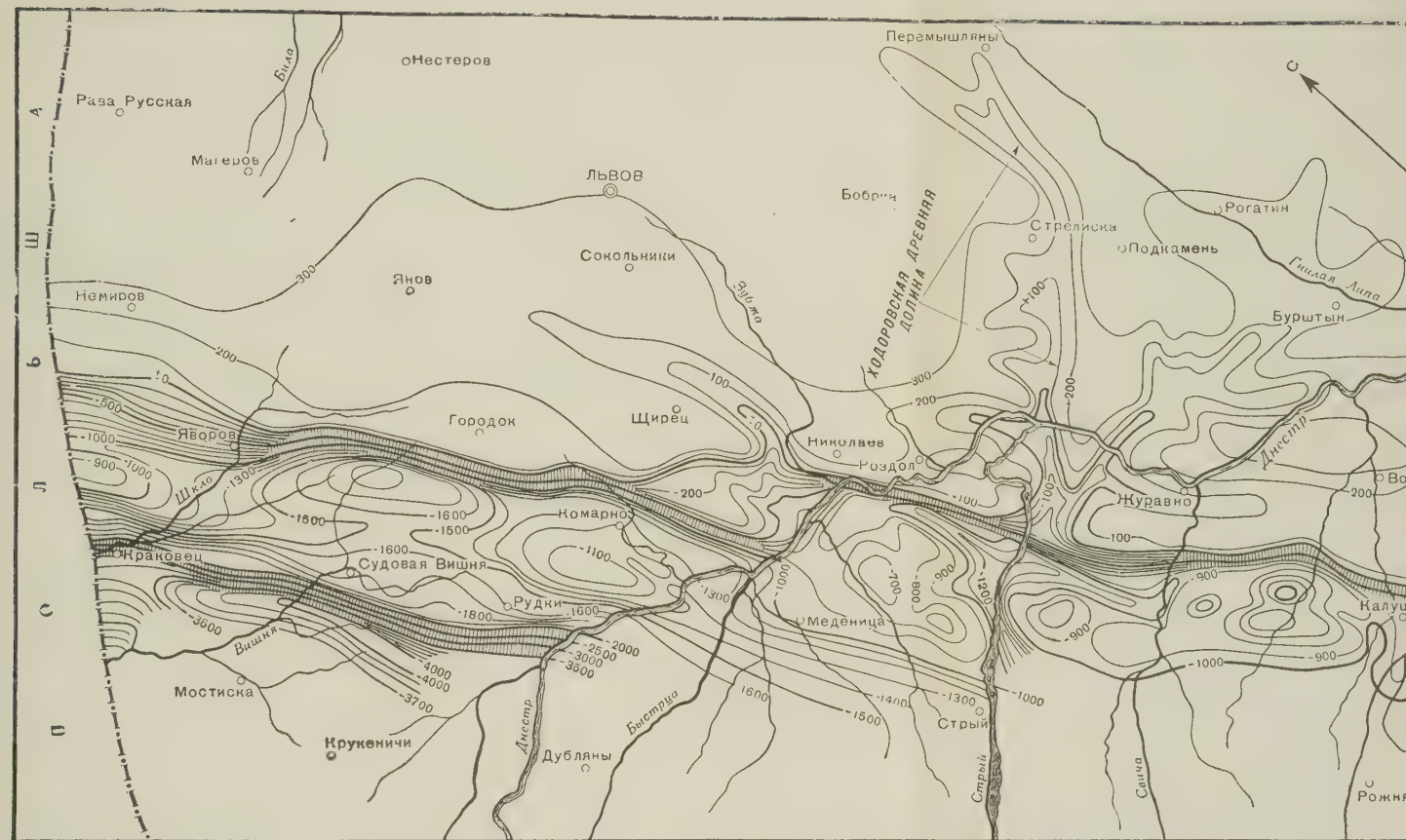


Рис. 1. Схематическая карта гипсометрии дотретичной поверхности внешней раины Русской платформы (является схематизированной копией карты, составленной нами на основании более чем 1200 точек, вычисленных по скважинам дотретичной поверхности, проведенные через 100 м; 2 — изогибы; 3 — крутые уступы дотретичной поверхности).

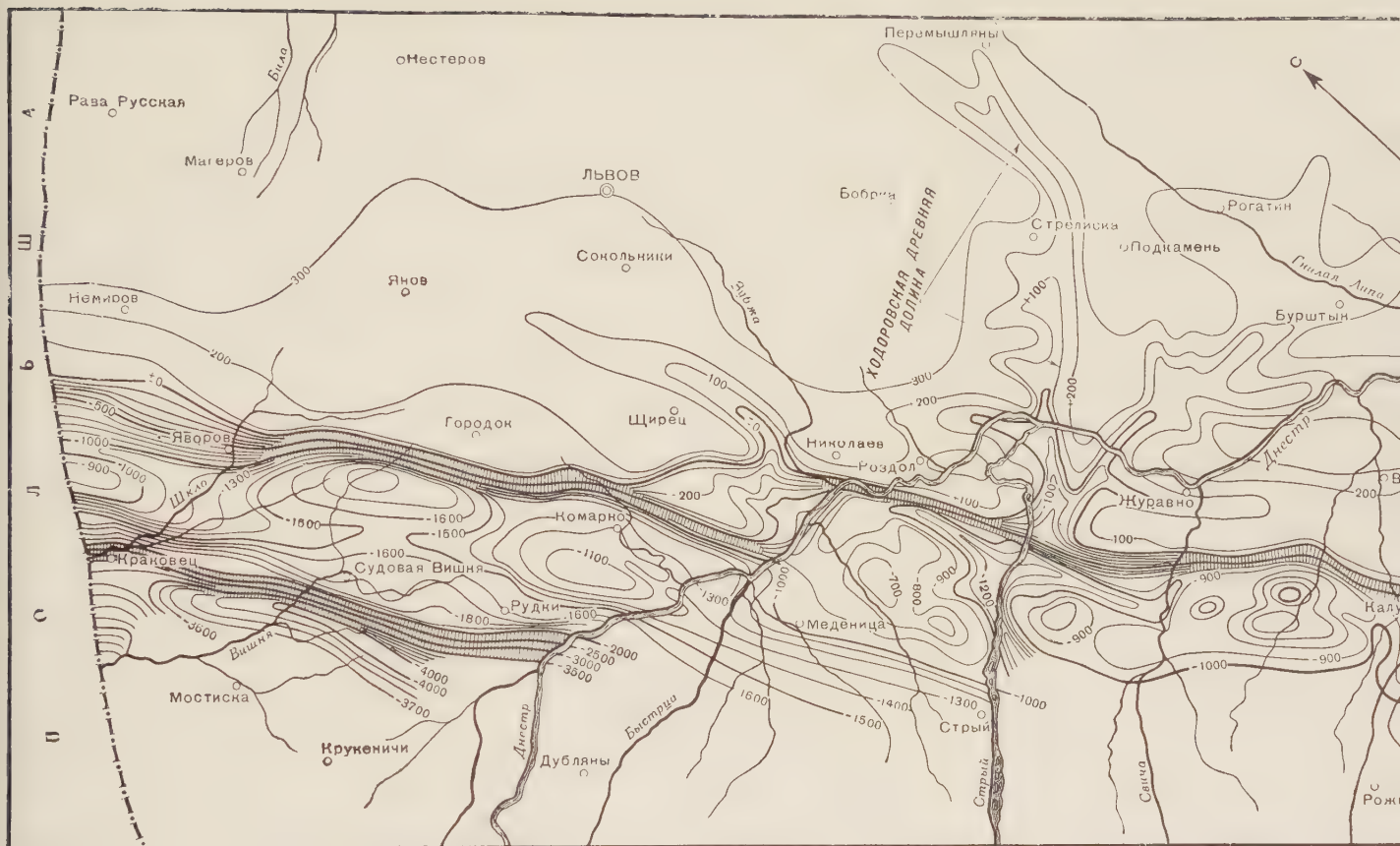


Рис 1. Схематическая карта гипсометрии дотретичной поверхности внешней Русской платформы (является схематизированной копией карты, полученной нами на основании более чем 1200 точек, вычисленных по скважинам дотретичной поверхности, проведенные через 100 м; 2 — изогипсы дотретичной поверхности, проведенные через 100 м; 3 — крутые уступы дотретичной поверхности).

бой плоское полого-наклонное к юго-западу плато процессы наземной эрозии создали расчлененный рельеф в породах верхнего мела, юры и палеоя. Явления же абразии и подводного разлива в гелльете, тортоне и сарате частично изменили, снивелировали этот рельеф, придав ему более пологие формы.

Комплексная тематическая экспедиция
треста «Львовнефтегазразведка»

Поступило
VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. С. Вялов, Тр. Львовск. геол. общ. при Гос. унив. им. Ив. Франко, сер. геол., № 3 (1953). ² Z. Paźdrow, Przemysł Naftowy, 11, 201 (1936). ³ H. Teisberg, Posiedzenia Naukowe, 35, 29 (1933). ⁴ A. Zierhoffer, Prace Geograficzne wydawane przez prof. Romera, 9, 71 (1947). ⁵ В. П. Маслов, В. Н. Утробин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12, 73 (1958). ⁶ В. Н. Утробин, Геол. сборн. Львовск. геол. общ., № 5—6, 25 (1958). ⁷ А. А. Богданов, Сов. геол. № 40 (1949). ⁸ О. С. Вялов, И. В. Гринберг, В. И. Клушин и др., Проблема промышленной нефтеносности и газоносности западных областей УССР, 1, 2, 1954. ⁹ В. Н. Утробин, Геологічний журн., 17, 4, 45 (1958).

В. А. КОНОНОВА

О МЕТАМИКТНОЙ РАЗНОВИДНОСТИ ВЕЗУВИАНА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ПЕГМАТИТА ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ТУВЫ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 5 VI 1959)

На юго-востоке Тувинской автономной области в пегматитовых жилах секущих Дахунурскую интрузию уртитов — ийолитов ⁽¹⁾, обнаружена своеобразная разновидность везувиана.

Пегматитовые жилы, содержащие везувиан, сложены в основном нефелином, микроклином, а также замещающими их томсонитом, канкринитом и альбитом, выделения которых нередко достигают значительных размеров (20—30 × 10—20 см). Темноцветные минералы (щелочной пироксен, лепидоклаз, мелан, гранат ряда андрадит — шорломит), с размером выделений около 2—3 см, имеют второстепенное значение, составляя не более 1—3% от объема жил. Тончайшие вроски позднего кальцита (содержание незначительное) пронизывают томсонит и в меньшей степени полевые шпаты, нефелин и другие минералы. Из акцессорных примесей в составе пегматитовых жил отмечены циркон, флюорит, сфен, апатит.

Выделения везувиана, как правило, концентрируются в агрегатах альбита, и лишь единичные включения его встречаются в нефелине, томсоните и микроклине. Образование везувиана в подобной минеральной ассоциации — явление редкое, отмеченное в немногих районах развития щелочных пород. Т. Иное и А. Миаширо ⁽⁶⁾ описали везувиан из гранат-биотитовых нефелиновых сиенитов* и канкринит-сиенитового пегматита Кореи. Т. Барт ⁽⁴⁾ — из канадит-пегматита Норвегии, П. Квинсел ⁽⁸⁾ — из нефелинового сиенита Швеции. О находках везувиана в щелочных породах Советского Союза (Ишим, Турий Мыс) упоминает С. М. Курбатов ⁽²⁾. По физико-оптическим свойствам и химическому составу везувиан из щелочных пород перечисленных районов близок к эталонным образцам. В отличие от них Тувинская разновидность минерала характеризуется не совсем обычными физическими и оптическими свойствами, что обусловлено, по-видимому, особенностями ее химического состава.

Везувиан в пегматитовых жилах на г. Дахунурской образует идиоморфные выделения таблитчатого габитуса, длиной 3—7 см при толщине таблит около 0,3—1 см (рис. 1). Цвет минерала черный, излом раковистый, блеск жирный. По форме выделения, цвету и излому напоминает ортит. В тонких сколах он просвечивает зеленовато-коричневым цветом. Черта светлая зеленовато-бурая. Твердость 6,5. Удельный вес 3,013 (определен гидростатическим взвешиванием). В шлифах он слабо окрашен в буроватые тона, изотропен, показатели светопреломления не имеют устойчивого значения ($N = 1,655—1,661$). В крупных выделениях минерала изредка удается обнаружить анизотропные участки, — по-видимому, реликты, сохранившие первоначальную структуру. Анизотропные участки (двуосные, положительные) имеют более высокие показатели светопреломления ($N'_g = 1,680$, $N'_p = 1,677$), чем изотропные зерна.

* Состав нефелинового сиенита: микроклин, альбит, нефелин, канкринит, бистит, гранат и небольшие количества содалита, везувиана, апатита.

По химическому составу тувинский везувиан (табл. 1, анализ № 1) при-
 жается к везувианам из щелочных пород Швеции и Кореи (табл. 1, ана-
 лы №№ 2 и 3). В тувинском везувиане отмечено иное соотношение между

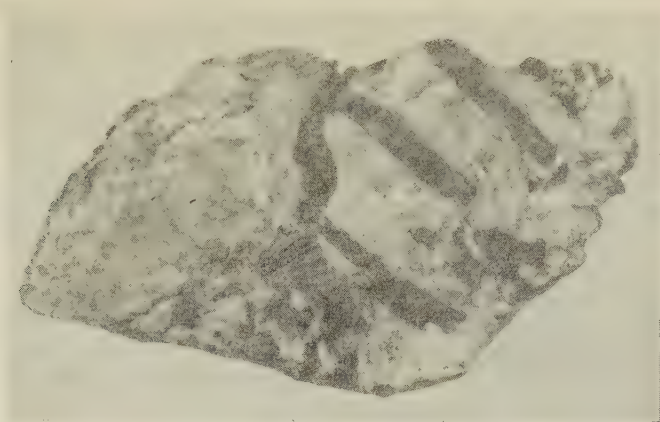


Рис. 1. Форма выделения метамиктного везувиана
 (черный)

иноземом и железом, а также присутствие урана, тория и редких земель,
 составе которых преобладают элементы церовой группы (данные Л. А. Во-
 новой, Г. Н. Муравицкой):

Элементы	Y	Th	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
содержание, вес. %	~10	~20	15,6	17,3	1,7	10,4	~3	~2	~2	~2	~1

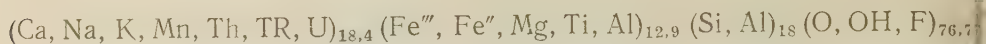
Таблица 1

Химический состав (в процентах) и показатели светопреломления
 везувиана из щелочных пород

	Анализ № 1 из нефелино-цеолитового перматита, Тува			Анализ № 2 из нефелинового сиенита, Швеция	Анализ № 3 из канкринит- сиенитового перматита, Корея
	35,40	5890	} 6111 : 339,5 = 18,0	36,16	34,83
	14,52 {	221		17,59	19,12
	2,88	2623		2,49	2,58
	4,98	358		3,91	2,77
	3,59	616		1,80	2,75
	1,19	499	} 4391 : 339,5 = 12,9	0,81	0,19
	0,18	295		0,34	0,67
	32,00	26		33,67	32,77
	0,87	5706		0,86	0,85
	0,18	280		0,13	0,23
	1,00	36	} 6243 : 339,5 = 18,4	—	—
	0,53	132		—	—
	0,67	23		—	—
	0,47	40		—	0,97
	Не обн.	245		—	—
	1,96	2176	} 26039 : 339,5 = 76,7	2,10	0,04
	—0,2	23618		—	2,25
кв. F ₂	—0,2			—	—0,41
ма	100,22	42784	42784 : 339,5 ≈ 126	99,86	99,61
итик риалы		К. П. Сокова В. А. Кононовой		Р. Маузелius П. Квинсел 1,7311 1,7269	Т. Иное А. Миширо 1,739 1,722
		1,655—1,661			

Рентгеноспектральными исследованиями, выполненными А. Ф. Новиковой, дополнительно установлено присутствие в минерале бериллия, свинца, галлия, висмута, цинка и стронция.

Химический состав исследуемого минерала укладывается в следующую формулу:



Она близка формуле везувиана, выведенной Махачки (7) на основании пересчетов химических анализов минерала: $x_{19}y_{13}Si_{18}(O, OH, F)_{76}$, где $x = Ca, Na, K, TR$, иногда Mn , а $y = Al, Fe''', Fe'', Mg, Ti$.

Внешний облик (раковистый излом, черный цвет), оптические свойства (изотропность) и дебаграммы непрокаленного минерала указывают на его метамиктное состояние, вызванное, вероятно, довольно высоким содержанием радиоактивных элементов.

Особенности химического состава Тувинского везувиана (присутствие урана, тория, избыточного количества воды) и связанное с ними метамиктное состояние минерала явились, по-видимому, причиной, вызвавшей отклонения в его физических свойствах, в частности понижение показателя светопреломления (табл. 1) и удельного веса.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаграммам метамиктного везувиана, прокаленного при 800, 900 и 1000° в течение одного часа (Fe-излучение; $d_k = 57,9$; $d_0 = 0,6$ мм)

Метамиктный везувиан, прокал. при 800° 1 час		Вилуит *		Везувиан		Метамиктный везувиан, прокал. 1 час				Шорломит		Гидрогроссуляр																						
						при 900°		при 1000°																										
материал В. А. Кононовой				материал В. И. Михеева		материал В. А. Кононовой				материал В. И. Михеева																								
анализ № 1		анализ № 2		анализ № 3		анализ № 4		анализ № 5		анализ № 6		анализ № 7																						
<i>I</i>	<i>d_α</i> , Å	<i>I</i>	<i>d_α</i> , Å	<i>I</i>	<i>d_α</i> , Å	<i>I</i>	<i>d_α</i> , Å	<i>I</i>	<i>d_α</i> , Å	<i>I</i>	<i>d_α</i> , Å	<i>I</i>	<i>d_α</i> , Å																					
4	3,01	1	3,90	2	3,90	8	2,97	1	3,29	8	2,96	8	3,007																					
		3	3,48	2	3,47			2	3,17																									
		1	3,21	2	3,22																													
		6	3,04	6	3,04																													
		5	2,90	6	2,93			10	2,67					10	2,67	2,690	10	2,691																
10	2,77	10	2,74	10	2,74	5	2,44	1	2,55	4	2,44	2,451	2,568																					
		8	2,59	8	2,59			4	2,44					6	2,456																			
		6	2,46	7	2,45			2	2,35					5	2,357																			
		5	2,30	5	2,34			2	2,19					6	2,194																			
		2	2,20	2	2,20			1	2,14					2	2,126																			
8	2,61	4	2,05	6	2,12	4	1,947	1	2,02	4	1,948	1,951	7	1,949																				
		2	1,867	4	1,88			4	1,948						2	1,827																		
		4	1,812	5	1,81			2	1,768																									
		4	1,761	5	1,76			3	1,725																									
		4	1,677	7	1,66			2	1,718																									
6	2,48	8	1,628	8	1,63	3	1,766	3	1,720	6	1,661	1,667	5	1,665																				
		2	1,590	2	1,718			9	1,601																									
		5	1,555	4	1,562			3	1,498						2	1,500	8	1,605																
		4	1,501	4	1,502			1	1,481																									
		4	1,461	4	1,389			1	1,442																									
4	1,677	7	1,350	7	1,346	1	1,440	1	1,481	1,687	1,606	6	1,401																					
		6	1,313	5	1,305									6	1,340	4	1,341	1,344	6	1,346														
		6	1,282	2	1,285																7	1,307	5	1,309	1,315	6	1,310							
		6	1,258	5	1,266																							4	1,277	2	1,279	1,281	4	1,277
		6	1,223	2	1,228																													
2	1,207	4	1,208	2	1,209	1	1,170	1	1,147																									
1	1,167									1	1,170	1	1,147	7	1,114																			
4	1,149															10	1,114	7	1,114	6	1,097													
7	1,114																					9	1,093	6	1,097	1,097	4	1,117						
1	1,106																												2	1,072	1	1,074	1,063	4
6	1,096	6	1,071	6	1,061	2	1,0006																											
1	1,085							2	1,029	3	1,9866																							
6	1,076											2	0,999																					
1	1,065																																	

* Сибирский вилуит для исследования получен из коллекции Петрографического музея Института.

Интересные данные о метамиктной природе везувиана удалось получить помощью термического (анализ выполнен лабораторией физико-химического эксперимента) и рентгеноструктурного (аналитики А. С. Анисимова, В. Голубович, Н. И. Органова) анализов в процессе нагревания минерала до температуры 1000° . Описываемый везувиан в природном состоянии рентгеноаморфен и не дает линий на дебаеграмме. При нагревании от 20 до 100° он выделяет воду, чему отвечает эндотермическая впадина на кривой нагревания (рис. 2). Ясный экзотермический скачок на кривой нагревания

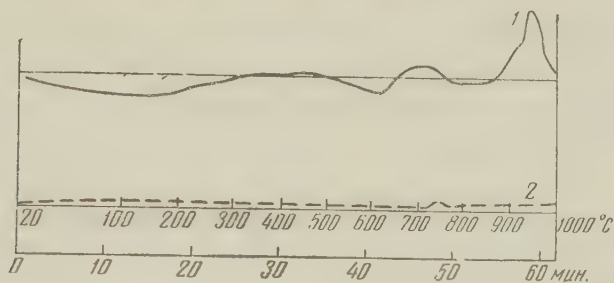


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагревания (1) и сопряженная с нею кривая изменения веса (2)

в интервале температур $650-750^{\circ}$ сопровождается рекристаллизацией минерала. Межплоскостные расстояния прокаленного при температуре 800° в течение 1 часа исследуемого минерала (табл. 2, анализ № 1) близки вилуиту (анализ № 2) и заимствованному из справочника В. Н. Михеева (2) везувиану (анализ № 3). Сопровождая переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое, скачкообразно увеличивается выделение воды в интервале температур $730-770^{\circ}$ (см. кривую изменения веса, рис. 2).

В области температур $900-1000^{\circ}$ происходит новое изменение кристаллической структуры минерала (второй экзотермический эффект на кривой нагревания). Межплоскостные расстояния, рассчитанные по дебаеграммам продуктов прокаливания минерала при температурах 900° (табл. 2, анализ № 4) и 1000° (анализ № 5), в течение 1 часа соответствуют структуре граната типа шорломита (анализ № 6) или гидрогроссуляра (анализ № 7). Тесная связь структур везувиана и граната была впервые отмечена Махачки и вскоре подтверждена Уорреном и Моделем (9). Позднее Коннелл (5) показал близость химизма этих минералов.

В числе немногих находок везувиана в щелочных породах (Турий Мыс, Юмис в Советском Союзе, Альмунге в Швеции, Банкрофт в Канаде, Фукуинзан в Корее и Зиленд в Норвегии) впервые описывается своеобразная метамиктная его разновидность из щелочного пегматита Юго-Востока Вьетнама.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
16 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Кононова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1957). ² С. М. Курбаев, Везувианы из месторождений СССР, М., 1946. ³ В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957. ⁴ T. Barth, Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I. Mat.-Naturv. Klasse., № 8 (1927). ⁵ D. McConnell, Min., 24, № 1-2 (1939). ⁶ T. Inoue, A. Miyashiro, J. Geol. Soc. Japan, № 665 (1951). ⁷ F. Machatschki, Cbl. f. Min. Geol. Pal., Abt. A, № 7 (1930). ⁸ Quensel, Cbl. f. Min. Geol. Pal., 201 (1915). ⁹ B. E. Warren, D. I. Modell, Kristallogr., 78 (1931).

К. М. МУКАНОВ, Л. Ф. НАРКЕЛЮН и Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ
О НАХОДКЕ БЕТЕХТИНИТА НА ДЖЕЗКАЗГАНСКОМ
МЕСТОРОЖДЕНИИ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 9 V 1959)

В 1955 г. А. Шюллер и Э. Вольманн⁽¹⁾ описали новый сульфид свинца и меди из Мансфельдского медного месторождения, названный ими бетехтинитом (по имени академика А. Г. Бетехтина). Минерал в виде игольчатых кристаллов был обнаружен в секущих прожилках кальцита $\text{Bi} - \text{Ni} -$

$\text{U} - \text{Cu} - \text{Pb} - \text{Zn} - \text{Ag}$ -формации медистых сланцев. Совместно с бетехтинитом в этих прожилках встречаются борнит, галенит, халькозин, самородное серебро, реже — никелин, маухерит, раммельсбергит.

Первые четыре минерала непосредственно ассоциируют с бетехтинитом и замещают его. При описании бетехтинита приводятся результаты микроскопического изучения минерала химического исследования; дается формула бетехтинита: $\text{Pb}(\text{Cu}, \text{Fe})_{11}\text{S}_{12}$.

При рентгеновском изучении определена ромбическая сингония и предварительно сообщены параметры решетки.

Несколько позднее К. Дорнбергер-Шифф и Э. Хёне⁽²⁾ изучили кристаллическую структуру бетехтинита, дали уточненные параметры решетки: a_0 3,86 Å, b_0 14,67 Å, c_0 22,8 Å, что отвечает отношению $a_0 : b_0 : c_0 = 0,263 : 1 : 1,554$. Пр. гр. I_{mm} .

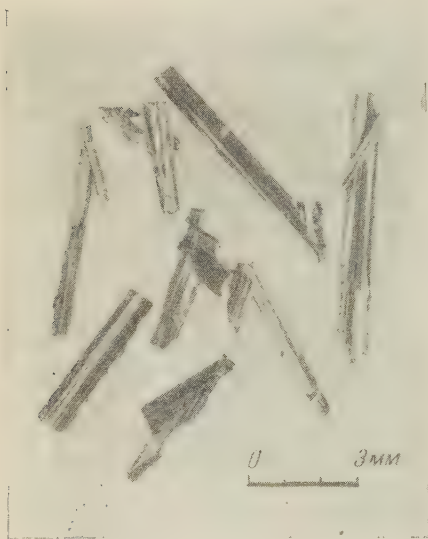


Рис. 1. Кристаллы бетехтинита под бинокуляром

Одновременно ими же была дана структурная формула $\text{Pb}_2(\text{Cu}, \text{Fe})_{21}\text{S}_{24}$ при $Z = 4$.

В Советском Союзе бетехтинит был обнаружен авторами в 1957 г. в Джезказганском месторождении медистых песчаников, где первоначально бетехтинит принимался за «игольчатый халькозин»*.

Месторождение по своим геологическим условиям близко напоминает Мансфельдское медное месторождение. Оно приурочено к так называемой джезказганской рудоносной свите $\text{C}_2 - \text{P}_1$, представленной серыми полимиктовыми песчаниками, ритмично чередующимися с красноцветными бедными алевритами и аргиллитами. Оруденение приурочено к нескольким горизонтам серых полимиктовых песчаников и носит, тем самым, многоярусный характер. На месторождении выделяются два типа рудной ми-

* После того как данная статья была сдана в печать, появилась работа Т. А. Савасовой (Изв. АН КазССР, в. 1, 95, 1959), в которой даны оптические свойства бетехтинита и условия его нахождения в рудах Джезказганского месторождения.

ализации — вкрапленная и жильная. Главная роль принадлежит первой из них. Минеральный состав неокисленных рудных залежей следующий: главные — борнит, халькозин, халькопирит, галенит, сфалерит; второстепенные — пирит, теннантит, арсенопирит, энаргит, альгодонит, демейкит; самородные серебро и медь. Из жильных минералов преобладает кальцит, реже встречаются кварц, барит, це-
естин и гипс.

Место первой находки бетехтинита в Джезказгане приурочено к третьему рудоносному горизонту джезказганской свиты в рудной залежи Покро-7 на горизонте 260 м. Позднее этот минерал был обнаружен также в пределах рудной залежи Покро-8 на горизонте 230 м. Бетехтинит здесь развивается в довольно крупных (до 1×2 м) полостях и внутрипластовых трещинах, расположенных в сближенных зонах борнит-галенитовых и халькозиновых руд. Стенки этой трещины выполнены кристаллами кальцита, на гранях которого, а местами в тесном прорастании с ним в ассоциации с борнитом, халькозином, галенитом и самородным серебром находятся игольчатые выделения бетехтинита, грубо исстрихованные по удлинению и достигающие длину 6—7 см, обычно же не превышающие 1—1,5 см (рис. 1). Как показано из изучение этих игольчатых выделений, они не являются монокристаллами, а представляют сростки взаимно параллельных игольчатых кристалликов и при расколе разбиваются на мелкие иголки. Эти игольчатые сростки имеют скрученный вид и раковистый излом сростков. Удельный вес минерала равен 6,13 (определен методом гидростатического взвешивания в спирте).

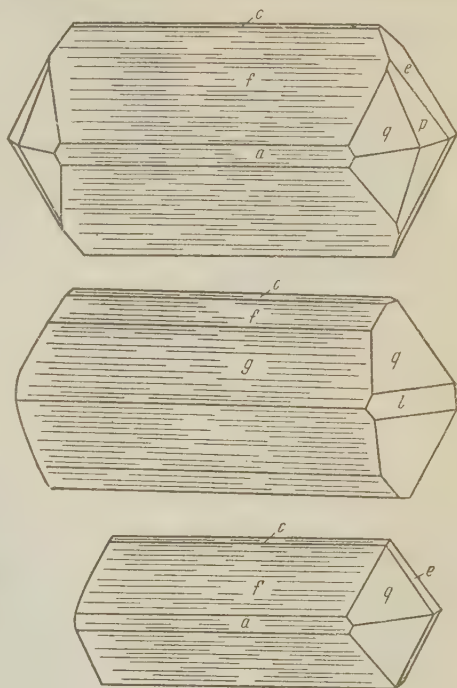


Рис. 2. Кристаллы бетехтинита ромбического развития

Блеск бетехтинита стеклянный, почти алмазный (на свежих сколах). Цвет темный, стально-серый с фиолетовым оттенком. На поверхности нередко наблюдается серовато-синяя побежалость.

Среди сростков бетехтинита были найдены игольчатые, реже призматические дву- и одноосные кристаллы (рис. 2). Кристаллы вытянуты по оси b ; грани, параллельные этой оси, грубо исстрихованы.

12 кристаллов были измерены на двукружном гониометре Гольдшмидта. Большинство из них были хорошо образованы и дали хорошие сигналы. В результате измерения вычислено отношение осей $a:b:c = 0,2587:1:1,544$, довольно близко отвечающие рентгеновскому отношению. На кристаллах наблюдалось 8 форм, результаты измерения которых приведены в табл. 1.

Наряду с правильно образованными кристаллами ромбического развития характерно наличие и сильно искаженных, более или менее изометричных

Таблица 1

Символы и координаты граней

Формы	Символы	Число измерений	Средние измерения		Вычисленные	
			φ	ρ	φ	ρ
1	001	4	—	$0^{\circ}00'$	—	$0^{\circ}00'$
2	100	5	$90^{\circ}00'$	$90^{\circ}00'$	$90^{\circ}00'$	$90^{\circ}00'$
3	130	4	$52^{\circ}00'$	$90^{\circ}00'$	$52^{\circ}11'$	$90^{\circ}00'$
4	011	12	$0^{\circ}00'$	$57^{\circ}00'$	$0^{\circ}00'$	$57^{\circ}04'$
5	105	6	$90^{\circ}00'$	$50^{\circ}30'$	$90^{\circ}00'$	$50^{\circ}03'$
6	205	5	$90^{\circ}00'$	$67^{\circ}05'$	$90^{\circ}00'$	$67^{\circ}16'$
7	165	8	$32^{\circ}30'$	$65^{\circ}30'$	$32^{\circ}47'$	$65^{\circ}36'$
8	133	12	$52^{\circ}30'$	$68^{\circ}30'$	$52^{\circ}11'$	$68^{\circ}20'$

кристаллов моноклинного облика (рис. 3). В этих кристаллах одна часть более развита за счет другой (грани 011 и 133 — за счет $01\bar{1}$ и $13\bar{3}$), и невольно вначале они принимались нами за моноклинные кристаллы другого минерала — развитая грань e казалась базопинакоидом, а зона призм с выравненной штриховкой — зоной вертикальных призм. У этих изометричных

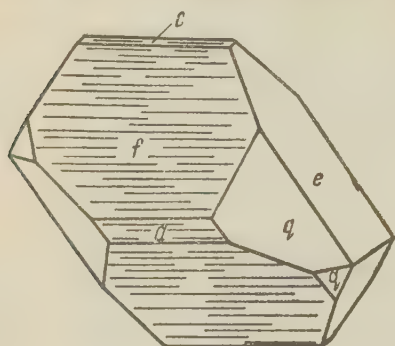


Рис. 3. Кристалл бетехтинита псевдомоноклинного развития

кристаллов на грани a (100) наблюдается дополнительная штриховка, параллельная ребру a/q , и на грани q — параллельная ребру f/q . Изометричные кристаллы довольно часто встречаются в сростании с игольчатыми сростками, иногда нарастая на них или обрастая. Отсюда можно предположить, что изометричные кристаллы являются более поздними.

Микроскопическое изучение бетехтинита из Джезказгана показало идентичность оптических данных с данными, приведенными Шюллером и Вольманном. В отраженном свете по удлинению он светло-кремовый, перпендикулярно удлинению — кремовый, слегка коричневый.

Сильно анизотропный: по удлинению темно-серый, перпендикулярно — желтовато-коричневый, темно-синевато-зеленый. С течением времени покрывается побежалостью и становится коричневатым. Измеренная нами отражательная способность минерала на микроскопе-фотометре Берека в натриевом свете равна 36,5%.

Некоторые игольчики бетехтинита по краям, а также, вероятно, по спайности замещены халькозином, борнитом и реже халькопиритом и галенитом (рис. 4). При этом было замечено, что наибольшему замещению указанными минералами подвергаются более крупные игольчатые сростки бетехтинита, тогда как в мелких игольчках количество включений, как показали подсчеты на интеграционном столике, не превышает 1,0—1,5%. Учитывая это, на полный химический анализ мы отобрали под биноклем материал из мелкоигольчатых выделений бетехтинита, как наиболее чистый (табл. 2)

Из элементов-примесей спектральным анализом в бетехтините из Джезказгана обнаружены Ti, Mg, Al порядка тысячных процента, Ca меньше тысячной процента и Si меньше сотой процента.

Согласно приведенному химическому анализу формула минерала может быть представлена в следующем виде $(Pb, Ag)(Cu, Fe)_{11}S_7$, что несколько отличается от данных предыдущих исследователей (1). Для окончательного установления формулы минерала требуются еще дополнительные анализы и, вероятно, рентгеноструктурное подтверждение.

Определения межплоскостных расстояний бетехтинита из Джезказгана Мансфельда, выполненные в нашем институте, в основном отвечают опубликованным данным для бетехтинита из Мансфельда (1) (табл. 3).

Судя по отмеченным выше условиям нахождения и по тесной ассоциации с халькозином, борнитом и галенитом, бетехтинит на Джезказганском ме

Таблица 2

Химический состав бетехтинита

Компонент	Месторождение Джезказган			Месторождение Мансфельд
	вес. %	атомн. колич.	отношение атомн. колич.	вес. %
Pb	17,47	0,084	0,091	19,20
Ag	0,79	0,007		Не опр.
Cu	58,88	0,926	0,976	61,39
Fe	2,81	0,050		1,83
S	20,16	0,628	7	17,52
Сумма . .	100,11			99,94
Аналитики	Г. А. Арапова и Ю. С. Нестерова			Э. Вольманн (1)

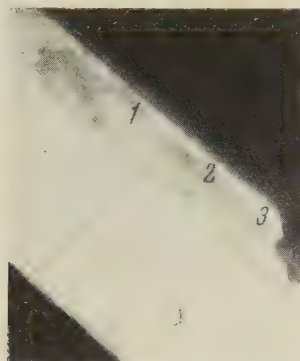


Рис. 4. Замещение бетехтинита халькозином (1), борнитом (2) и халькопиритом (3). Отраженный свет. $320\times$

К статье Л. К. Габуния и О. Илиеску, стр. 425

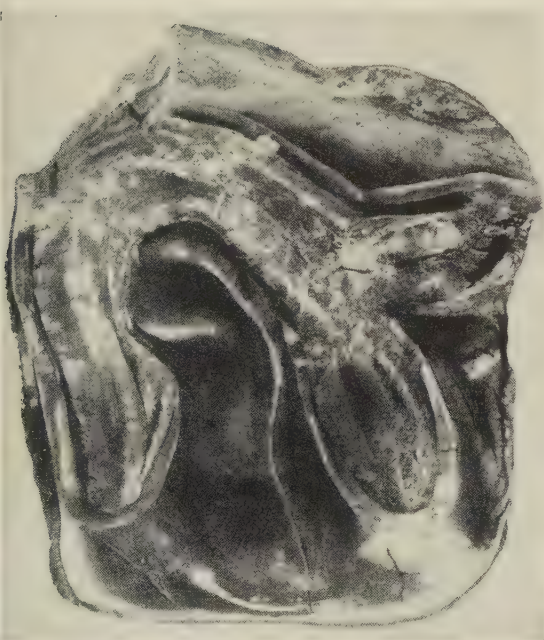


Рис. 2. *Indricotherium* sp. из Тюря. $M^1 \sim 0,9$ нат. вел.

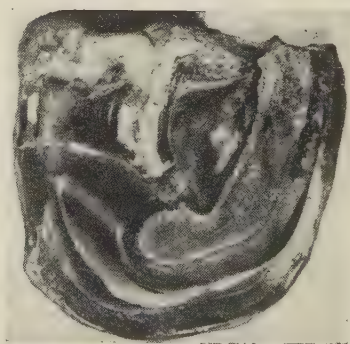
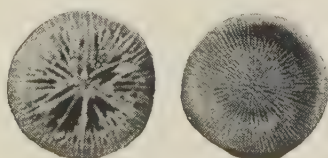


Рис. 3. *Indricotherium* sp. из Тюря. $P^3 \sim 0,9$ нат. вел.

К статье А. Б. Ивановского и Л. Я. Лавровой, стр. 428



1

2

Рис. 2. *Stephanophyllia cretacea* Ivanovsky, sp. n. $4\times$. 1 — вид сверху, 2 — вид снизу

Межплоскостные расстояния бетехтинита (Fe-излучение; $2R=57,3$ мм; $d=0,6$ мм)

№№ п.п.	Месторождение Джезказганское		Месторождение Мансфельд *		№№ п.п.	Месторождение Джезказганское		Месторождение Мансфельд *	
	<i>l</i>	<i>d, Å</i>	<i>l</i>	<i>d, Å</i>		<i>l</i>	<i>d, Å</i>	<i>l</i>	<i>d, Å</i>
1	3	4,77	4	4,77	21	1	1,462	3	1,461
2	1	4,31	1	4,30	22	1	1,409	3	1,406
3	—	—	1	3,27	23	2	1,363	3	1,359
4	7	3,08	8	3,08	24	2	1,340	3	1,340
5	8	2,94	9	2,93	25	4	1,312	5	1,307
6	4 ш.	2,67	4	2,67	26	1	1,287	1	1,287
7	5 ш.	2,48	5	2,46	27	2	1,275	4	1,268
8	1	2,40	2	2,39	28	1	1,250	1	1,260
9	6	2,36	6	2,35	29	2	1,212	4	1,241
10	3	2,31	4	2,29	30	—	—	4	1,208
11	3	2,26	4	2,25	31	2	1,192	4	1,191
12	—	—	1	2,15	32	6	1,126	7	1,125
13	4	2,02	6	2,01	33	7	1,103	8	1,103
14	6	1,952	7	1,946	34	1	1,074	4	1,074
15	4	1,894	4	1,894	35	1	1,065	1	1,065
16	10	1,832	10	1,832	36	1	1,057	4	1,056
17	6	1,766	7	1,766	37	5	1,034	5	1,034
18	1	1,684	1	1,682	38	5	1,018	5	1,018
19	4	1,653	4	1,643	39	1	1,005	—	—
20	1	1,510	1	1,514					

Аналитик — М. Т. Янченко.

* Образец из Мансфельда был получен от М. Планерт при содействии В. И. Сте-
нова, которым авторы выражают свою благодарность.рождении, по-видимому, образовался в наиболее позднюю стадию рудс-
дающего процесса (конец второй фазы оруденения по Т. А. Сатпае-
ва (3)).Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССРПоступило
6 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Schüller, E. Wohlmann, Geologie, 4, № 6, 535 (1955). ² K. Dorn-
ger-Schiff, E. Höhne, Geologie, 6, № 1, 109 (1957). ³ Т. А. Сатпаева,
петрологические особенности месторождений типа медистых песчаников, Алма-Ата, 1958.

Т. С. БЕРЛИН и А. В. ХАБАКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КАРБОНАТНЫХ ПОРОД С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ
ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 VIII 1959)

В 1957 г. в отделе литологии и фациального анализа нашего института было проведено исследование некоторых физико-химических свойств карбонатных осадочных горных пород с целью определения условий их образования по физико-химическим свойствам (в частности, возможность различать органогенные и хемогенные известняки). Исследование велось по двум направлениям: 1) изучались различия карбонатов по их электрокинетическим потенциалам в связи с особенностями состава и генезиса и 2) выяснялась возможность судить по составу карбонатного вещества ископаемых органических остатков (в частности, по Ca/Mg -отношению в немагнезиальных кальцитовых и арагонитовых разновидностях) о климатических условиях (температурном режиме) бассейнов древней седиментации.

Первая задача была поставлена в связи с опубликованными еще в 1936 г., но почти не замеченными в научной литературе данными В. М. Гортикова и Н. И. Малиновской⁽¹⁾, которые впервые обнаружили, что электрокинетический потенциал (так называемый дзета-потенциал) различен у карбонатов органогенного и хемогенного генезиса. Задачей настоящей работы в этом направлении являлась проверка и дальнейшая разработка возможностей данного электрохимического метода. С этой целью нами было исследовано 115 образцов карбонатов как неорганического, так и органического происхождения.

Полученные результаты в целом подтвердили сходные заключения В. М. Гортикова и Н. И. Малиновской; показано, что карбонатные горные породы неорганического происхождения имеют положительный электрокинетический потенциал, а карбонатные породы биогенного генезиса, как правило, отрицательный. Кроме того, нами установлено большое влияние различных примесей, содержащихся в карбонатах, на знак и величину электрокинетического потенциала.

Для получения ориентировочных данных по второму вопросу проводилось сравнительное химическое изучение состава наилучше сохранившихся карбонатных растворов белемнителл (36 образцов), белемнитов (81 образец), раковин иноцерамов и других пластинчатожаберных из меловых и юрских отложений, главным образом из разных областей Европейской части СССР.

Полученные данные по этому разделу работы позволили наметить некоторую зависимость отношения Ca/Mg в кальцит-арагонитовых органических остатках, которая, по-видимому, согласуется с изменениями физико-географических условий седиментации в течение верхнеюрских и меловых времен. Данная часть работы была поставлена как подготовительная к дальнейшему масс-спектрометрическому изучению собранных серий образцов карбонатов вещества, где в каждой пробе намечено определить отношения изотопов кислорода и углерода. Масс-спектрометрическое изучение предполагается осуществить в будущем на этом же материале.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
24 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Гортиков, Н. И. Малиновская, Колл. журн., 2, в. 5 (1936)

Г. Д. ФЕОКТИСТОВ

ЧУНСКИЙ ДИАБАЗОВЫЙ СИЛЛ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 1 X 1959)

В верхнем течении р. Чуны (бассейн среднего течения Ангары) глубоким бурением, проводимым трестом «Востсибнефтегеология», был вскрыт диабазовый силл, мощностью 220 м. Диабазовое тело залегает в осадочных песчано-глинистых породах нижнего ордовика на глубине 639—859 м. На контактах с интрузивной породой песчаники метаморфизованы. В подошве силла тонкозернистые полевошпат-кварцевые песчаники с глинистым цементом уплотнены, редкие обломки зерен полевого шпата в них полностью пелитизированы и серицитизированы, в цементирующей глинистой массе в большом количестве развиты новообразования эпидота и серицита, в небольшом количестве наблюдаются более крупные листочки бледно-зеленого хлорита и мусковита. В кровле диабазового силла залегают мелкозернистые полевошпат-кварцевые песчаники, также с глинистым цементом. Среди новообразований в цементирующей массе, кроме эпидота и серицита, в большом количестве наблюдается тремолит в виде радиально-лучистых и призматических агрегатов.

Диабазовый силл сложен в основном тремя разновидностями диабазов: а) плотным мелко- и тонкозернистым диабазом темно-серого цвета с долеритовой и офитовой структурами, расположенным в верхней приконтактной части силла; б) крупно- и грубозернистым гранофировым диабазом

светло-серого цвета с пилотакситовой и офитовой структурами, занимающим примерно верхнюю треть от всей мощности силла; в) среднезернистым оливиновым диабазом серого цвета с пойкилофитовой структурой, на долю которого приходятся нижние две трети от всей мощности силла и который непосредственно контактирует с подстилающими диабазовое тело песчаниками.

Диабазы сложены основным и средним плагиоклазом, моноклинным пироксеном, оливином, микропегматитом и рудным минералом. В меньшем количестве присутствуют хлорит, кварц, биотит, роговая обманка, апатит. Количественные соотношения главных породообразующих минералов приведены в табл. 2.

Состав главных породообразующих минералов по разрезу силла подвержен значительным колебаниям. В табл. 3 приведены оптические свойства состав главных породообразующих минералов. Плагиоклаз часто зонален,

Таблица 1

	Гл. 638,9 м	Гл. 691,4 м	Гл. 758,8 м	Гл. 858,2 м
SiO ₂	47,10	47,02	46,48	45,56
TiO ₂	2,04	2,88	1,51	1,69
Al ₂ O ₃	14,53	13,47	17,89	16,51
Fe ₂ O ₃	2,26	3,72	1,61	1,46
FeO	12,04	11,46	10,30	11,76
MnO	0,21	0,19	0,19	0,19
MgO	6,28	5,12	7,00	8,09
CaO	10,25	10,48	10,42	10,02
Na ₂ O	2,38	2,61	2,56	2,29
K ₂ O	0,42	0,50	0,24	0,34
H ₂ O	1,48	1,19	0,54	0,98
P ₂ O ₅	0,30	0,03	0,11	0,10
SO ₃	0,12	0,05	0,07	0,10
CO ₂	0,20	0,30	0,60	0,32
Сумма . . .	99,63	99,03	99,22	99,39

Таблица 2

Глубина, м	Наименование породы	Содержание в объемных процентах					
		плагио- клаз	пиро- ксен	оли- вин	руд- ный	микро- пегматит	про- чие
638,9—642,4	Диабаз	50,9	35,5	6,0	4,6	—	3,0
690,4—693,9	Гранофировый диабаз	53,2	28,6	1,9	4,3	6,8	5,1
757,5—759,0	Оливиновый диабаз	57,7	27,9	11,7	1,6	0,1	1,0
856,0—859,0	Оливиновый диабаз	58,9	22,3	15,1	2,7	—	1,0

Таблица 3

Глубина, м	№ плагиоклаза	Пироксен					Оливин	
		(+) $2V$	$c N_g$	MgSiO ₃ , %	CaSiO ₃ , %	FeSiO ₃ , %	(-) $2V$	Fe ₂ SiO ₄ , %
638,9—642,4	67	44	45	26	33	41	82	32
690,4—693,9	60—46	48	42	37	39	24	73	52
757,5—759,0	75—64	44	42	38	36	26	86	22
856,0—859,0	75	47	41,5	40	39	21	88	18

поэтому для него указаны в таблице пределы колебания состава в центре и на периферии зерен. Состав пироксена и оливина вычислен по диаграммам Винчелла.

Химические анализы горных пород (табл. 1), так же как и химический состав минералов (табл. 3), показывают увеличение содержания кремнезема, железа, титана и натрия в верхней части, а магния и алюминия — в нижней части силла.

Приведенная характеристика горных пород свидетельствует о раздифференцированности Чунского диабазового силла, в котором выделяются две большие зоны: а) верхняя, сложенная гранофировым диабазом, содержащим железистые пироксены, микропегматит и незначительное количество железистого оливина; б) нижняя, сложенная оливиновым диабазом, содержащим магнезиальный пироксен и значительное количество магнезиального оливина. Такое строение диабазового силла соответствует строению расслоенных интрузивов, описанных в различных районах, в том числе на юге Сибирской платформы (1, 2).

Петрографические исследования горных пород Чунского диабазового силла дают возможность подойти к явлениям дифференциации трапповой магмы несколько с иных позиций, чем это сделали ряд предыдущих исследователей, одни из которых (1, 3) значительную роль отводили процессам ассимиляции наряду с явлениями кристаллизационной дифференциации, другие (3-5) — явлениям фракционной кристаллизации. Становление интрузивов (остывание и кристаллизация) происходит длительное время. Вычисления показывают (6), что на глубине нескольких сотен метров от земной поверхности понижение температуры магматического расплава на несколько сотен градусов осуществляется в течение нескольких сотен, а может быть и тысяч лет. При таких условиях в магматическом расплаве должны быть широко развиты процессы диффузии части химических элементов в участки с пониженной температурой (обычно и с пониженным давлением). Действительно, извержение Геклы в 1947—1948 гг. (7) показало, что в течение одного столетия дифференциация магматического расплава (безусловно в жидком состоянии) прошла настолько, что разница в содержании SiO₂ пер-

вых порций лавы и последних составила до 5% (в Чунском силле разница в содержании SiO_2 составляет 1,5%).

В верхней части Чунского диабазового силла располагаются более кислые и железистые горные породы, в нижней части последние содержат больше алюминия и магния. Породообразующие минералы с переменным содержанием магния и железа (моноклинный пироксен и оливин) показывают аналогичное расположение в вертикальном разрезе силла, т. е. более железистые и, следовательно, более тяжелые разности располагаются в верхней части силла. Данные петрографических исследований горных пород Чунского диабазового силла указывают на то, что дифференциация происходила в основном еще в жидком состоянии под влиянием различий в температуре отдельных частей резервуара, когда магний и алюминий оставались в участках с повышенной температурой, а кремнезем и железо диффундировали в те части магматической камеры, где происходило понижение температуры, т. е. дифференциация имела температурно-диффузионный характер. Подобная точка зрения была высказана ранее ⁽⁸⁾ на примере лав Ключевского вулкана. Становление силла начиналось с кристаллизации наиболее высокотемпературных магний- и алюминийсодержащих минералов.

Восточно-Сибирский геологический институт
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
11 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Ведерникова, ДАН, 125, № 3 (1959). ² В. И. Гоньшак, Тр. ИГиН АН СССР, в. 147 (1955). ³ А. П. Лебедев, Тр. ИГиН АН СССР, в. 161 (1955). ⁴ В. С. Соболев, Тр. Арктич. инст., 43 (1936). ⁵ М. Н. Годлевский, Траппы и рудоносные интрузии Норильского района, 1959. ⁶ Р. О. Дэли, Изверженные породы и глубины земли, 1936. ⁷ А. Н. Заварицкий, Природа, 4 (1952). ⁸ В. И. Влодавец, Тр. 1-го Петрогр. совещ., Изд. АН СССР, 1955.

В. В. ИВАНОВ и В. Ю. ВОЛГИН

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИНДИЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 12 I 1959)

В 1941 г. Н. М. Прокопенко на примере свинцово-цинковых месторождений Средней Азии показал, что для индия типична геохимическая ассоциация с рудным комплексом, в котором наряду с сульфидами цинка и свинца определенную роль играет олово (¹). Дальнейшими исследованиями Н. М. Прокопенко по Восточному Забайкалью, а также работами В. Л. Мельниковой, О. П. Поляковой, Л. Н. Хетчикова, авторов и других исследователей эти предположения были подкреплены большим фактическим материалом и полностью подтвердились. Было установлено широкое распространение индия в подавляющем большинстве касситерито-сульфидных и олово-полиметаллических месторождений разного возраста, различных генетических типов и металлогенических провинций.

Высокие содержания индия (сотые — десятки доли процента), в тысячи и десятки тысяч раз превышающие его кларк в земной коре, были обнаружены указанными авторами в касситерито-сульфидных и олово-полиметаллических месторождениях Северо-Востока СССР, Якутии, Приморья, Восточного Забайкалья, Средней Азии, Карелии и некоторых других районов, характеризующихся повышенной ролью олова в сульфидных месторождениях.

Такие содержания индия установлены для всех «сульфидных» типов месторождения касситерито-сульфидной формации; в оловоносных скарнах (Б. Каньон, Питкяранта, Ванчин, Караваши), касситерито-железисто-сульфидных месторождениях (Эге-Хая, Илинтас, Депутатское, Лазо, Днепро-вское, Галимый, Лифудзин, Микояновское, Ярославское, Хапчеранга, Тарбальджей, Шерлова гора и др.). Не менее, а местами и более высокие содержания индия оказались характерными для месторождений олово-полиметаллической формации (Сталинское, Новомонастырское, Хета, Смирновское, Ак-Тюз, Курган, Чат-Карагай и др.).

Носителями индия в рудах оловосодержащих месторождений являются минералы наиболее близких к индию по свойствам элементов: Zn, Sn, Fe, Mn, Pb. Это окислы, сульфиды, сульфосоли, вольфраматы, карбонаты, реже — алюмосиликаты. Интересно, что подавляющее большинство индийсодержащих сульфидов характеризуется тетраэдрической координацией, а наиболее часто высокие содержания индия свойственны сульфидам, кристаллизующимся в структурном типе сфалерита (сфалерит, халькопирит, станнин, халькозин). Зная, что большинство соединений индия с серой имеют структуру типа сфалерита (²), легко объяснить наличие широкого изоморфизма индия в указанных минералах*.

В табл. 1 приведены данные по содержанию индия для главных индийсодержащих минералов касситерито-сульфидных и олово-полиметаллических месторождений. Несмотря на довольно большой список индийсодержащих минералов основными носителями индия, определяющими особенности

* Специальные поиски самих минералов индия в рудах с очень высокими его содержаниями (0,45—0,81%) положительных результатов не дали.

Таблица 1

Содержание индия в минералах касситерито-сульфидных и олово-полиметаллических месторождений по данным спектральных и химических анализов *

Класс минералов	Индийсодержащие минералы	Наиболее обычные содержания индия (в %)	Максимальные из установленных содержаний индия (в %)	Число определений	
				общее	с обнаруж. индия
Сульфиды и сульфосоли	Сфалерит	0,005—0,05	0,81	493	460
	Халькопирит	0,001—0,02	0,1	119	116
	Станнин	0,01—0,05	0,15	34	30
	Франкелит	0,001—0,01	0,1	16	10
	Цилиндрит	0,01—0,1	0,5	6	5
	Тиллит	0,001?	0,1	3	3
	Герценбергит	?	0,005	1	1
	Ковеллин	?	0,05	5	2
	Халькозин	?	0,01	14	6
	Энаргит	?	0,01	3	2
	Галенит	н. о.	0,01	94	9
	Пирротин	н. о.	0,001	сотни	десятки
	Арсенопирит	н. о.	0,005	сотни	единицы
Оксиды	Касситерит	0,001—0,005	0,052	463	381
	Деревянистое олово	0,01—0,1	0,73	14	14
Вольфраматы	Вольфрамит	н. о.—0,001	0,01	23	23
Карбонаты	Мангансидерит	н. о.	0,001	сотни	единицы
	Мангананкерит	н. о.	следы	десятки	единицы
Силикаты **	Гранат	?	0,01		
	Везувин	?	0,0005		
	Амфибол	?	до 1%?		
	Турмалин	?	следы		
	Геденбергит	?	следы		
	Пироксен	?	0,1?		
	Гельвин	?	0,002		

* Большинство спектральных анализов выполнено в спектральной лаборатории Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР под руководством Н. В. Лизунова; химические анализы — в химической лаборатории П. Е. Новоросовой, А. А. Розбианской.

** Присутствие индия в силикатах по имеющимся данным (3) характерно для оловоносных скарнов (Питкьярнта, Большой Каньон).

его распространения в рудах месторождений этих типов, являются касситерит, сфалерит, халькопирит, иногда станнин и некоторые сульфосоли.

Самое высокое содержание индия среди сульфидов характерно для сфалерита (0,81 %) и станнина (0,15 %), причем для месторождений Якутии и Северо-Востока оно отвечает наиболее ранним генерациям этих минералов, тогда как поздние их генерации в десятки раз беднее индием.

Следующими по содержанию индия идут сульфостаннаты и халькопирит. Среди сульфостаннатов наибольшее содержание индия установлено в цилиндрите (0,7 %), обладающем колломорфной структурой. В остальных сульфидах и сульфосолях индий либо встречается редко (галенит, пирротин, арсенопирит), либо слабо изучен (халькозин, борнит, ковеллин, тетраэдрит и др.). Среди всех прочих минералов интерес в отношении индия представляет только касситерит.

Как видно из табл. 2, содержания индия для одних и тех же минералов из различных генетических типов месторождений подвержены заметным изменениям. Так, касситерит из месторождений пегматитовой формации, как правило, характеризуется отсутствием индия (в пределах чувствительности спектрального анализа, равной 0,001 %) при максимальном его содержании около 0,001—0,003 %. В месторождениях касситерито-кварцевой формации содержание индия в касситерите продолжает оставаться низким и лишь в единичных образцах достигает 0,005 %. Гораздо более широко распространены индий в касситеритах из касситерито-сульфидных и олово-полиметаллических месторождений, причем повышенным (до 0,052 %) содержанием индия в некоторых случаях отличаются касситериты из «малосульфидных» подтипов месторождений касситерито-сульфидной формации.

Распространение индия в минералах различных типов оловорудных и оловополиметаллических месторождений

Рудная формация и тип месторождений	Подтип месторождения	Минералы—носители индия	Пределы концентраций индия и наиболее обычные его содержания							
			не обн.	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2	1,0
Оловоносные пегматиты Касситерито-кварцевые а) касситерито-кварцевый б) грейзеновый Касситерито-сульфидная а) оловоносные скарны	Малосульфидный	Касситерит	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Сфалерит	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							
		Станнин	~~~~~							
		Вольфрамит	~~~~~							
		Арсенопирит	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Сфалерит	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							
б) касситерито-железисто-сульфидный	Сульфидный	Халькозин	~~~~~							
		Борнит	~~~~~							
		Гранат	~~~~~							
		Везувиян	~~~~~							
		Амфибол	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Сфалерит	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							
		Гранат	~~~~~							
		Мангананкерит	~~~~~							
б) касситерито-железисто-сульфидный	Малосульфидный	Пироксен	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Сфалерит	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							
		Вольфрамит	~~~~~							
		Сфалерит	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Станнин	~~~~~							
		Халькозин	~~~~~							
Олово-полиметаллическая а) олово-свинцово-цинковый б) олово-полиметаллический с сульфосолями свинца и серебра	Сульфидный	Энаргит	~~~~~							
		Галенит	~~~~~							
		Вольфрамит	~~~~~							
		Пирротин	~~~~~							
		Сидерит	~~~~~							
		Арсенопирит	~~~~~							
		Турмалин	~~~~~							
		Сфалерит	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							
б) олово-полиметаллический с сульфосолями свинца и серебра		Галенит	~~~~~							
		Ковеллин	~~~~~							
		Сфалерит	~~~~~							
		Станнин	~~~~~							
		Франкеит	~~~~~							
		Цилиндрит	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Касситерит (вторичный)	~~~~~							
		Деревянистое олово	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							
б) олово-полиметаллический с сульфосолями свинца и серебра		Ковеллин	~~~~~							
		Пуффалит	~~~~~							
		Герценбергит	~~~~~							
б) олово-полиметаллический с сульфосолями свинца и серебра		Галенит	~~~~~							
		Касситерит	~~~~~							
		Халькопирит	~~~~~							

Примечания. Полужирным шрифтом обозначены главные минералы — носители индия, светлым — второстепенные минералы. Пунктирные линейки — данные спектроскопического анализа, не подтвержденные химически. Волнистые — наиболее обычные содержания индия.

Степень обогащения касситерита индием в большой мере зависит и от особенностей его отложения. Так, например, в касситерите, образованном в результате распада сложного геля сульфостаннатов, содержание индия доходит до 0,1% (О. П. Полякова), а в колломорфном касситерите из Джалиндинского месторождения и образцах деревянистого олова из некоторых россыпных месторождений его содержание по нашим данным достигает

,73%, а по данным (спектральным) других исследователей — одного и более процента.

Тенденция индия образовывать максимальные концентрации в месторождениях, наиболее удаленных от магматического очага, наиболее близповерхностных и низкотемпературных, характерна также для вольфрамитов (табл. 2).

Несколько менее четко по содержанию индия различаются сульфиды и сульфосоли из различных типов оловянных и оловосодержащих месторождений, однако и среди них можно подметить существенные различия. Это видно на примере сфалерита, халькопирита и станнина (табл. 2). Так, содержание индия, характерное для сфалерита из месторождений касситерито-сульфидной формации, постоянно выше, чем для сфалерита из месторождений касситерито-кварцевой формации, а содержание индия в халькопирите и станнине из различных оловорудных месторождений более или менее постоянно.

Не останавливаясь далее на рассмотрении данных табл. 2, отметим, что касситерито-сульфидные и олово-полиметаллические месторождения среди прочих типов оловорудных месторождений, как правило, отличаются наиболее высокими и выдержанными содержаниями индия.

Таким образом, по мере увеличения роли сульфидов цинка, меди и олова в оловорудных месторождениях происходит увеличение содержания индия, которое достигает максимальных величин в тех стадиях минералообразования, в которых скрещиваются пути двух элементов — олова и цинка, — обладающих наибольшим геохимическим сходством с индием.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
2 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Прокопенко, ДАН, **31**, № 1 (1941). ² J. S. Anderson, *Geochim. et cosmochim. acta*, **4**, № 5 (1953). ³ O. E r ä m e t s ä, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, (1939).

П. Л. БЕЗРУКОВ и Е. А. РОМАНКЕВИЧ

К СТРАТИГРАФИИ И ЛИТОЛОГИИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 8 VI 1959)

При стратиграфическом расчленении донных отложений морей и океанов литологические методы исследования имеют не меньшее значение, чем микропалеонтологические. Они нередко позволяют выявить те малейшие изменения в строении осадочной толщи и в истории развития водоемов, которые при изучении остатков организмов не обнаруживаются. При этом могут быть использованы различные показатели литологического состава осадков. В качестве примера успешного применения литологических критериев для расчленения донных отложений можно указать на работу А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова по Черному морю ⁽¹⁾.

В рассматриваемой части океана на поверхности дна, на глубинах свыше 4,5 км, в основном распространены бескарбонатные (<1—2% CaCO_3) глинистые осадки. В области развития субарктических водных масс они обогащены остатками диатомовых и отличаются повышенным содержанием SiO_2 _{аут} (обычно от 10 до 20%, изредка до 36%). За полярным фронтом (к югу от 38—40° с. ш.), в зоне субтропических вод содержание SiO_2 _{аут} в поверхностном слое осадков снижается до нескольких процентов. С приближением к Камчатке, Курильским островам и Японии глинистые осадки сменяются алевритовыми, а затем песками с высоким содержанием пирокластического материала ⁽²⁾, а в области северного окончания подводного хребта и поднятия островов Идзу и Бонин, на глубинах менее 1 км — фораминиферовыми и другими карбонатными осадками, также обычно с примесью вулканогенного материала ^(3, 4).

По вертикали донные отложения были изучены в 65 колонках, средней длиной 3—5 м и максимальной (ст. 3163) — 12 м. Часть из них была взята в убоководных желобах на глубинах до 9,4 км, а большинство — на ложе океана, по обе стороны полярного фронта, на глубинах 4—6,5 км (рис. 1). В этих колонках проведено послойное определение гранулометрического состава, а в 13 колонках также и содержания SiO_2 _{аут} и в 19 колонках — CaCO_3 . По гранулометрическому составу изученная внешне монотонная толща представлена алевритово-глинистыми и глинистыми илами, содержащими, соответственно, от 50 до 70 и более 70% фракции <0,01 мм, отдельными тонкими (от 1—2 мм до 5 см) прослоями вулканического пепла, изредка алеврита, изредка — мелкого песка. В верхней части осадки обычно обогащены окислами железа и марганца и окрашены в коричневый цвет; ниже они находятся в условиях восстановительной среды и обладают зеленовато-серой или серой окраской. Мощность окислительной зоны увеличивается в сторону океана (от нескольких миллиметров до 4 м и более).

На рис. 2 приведен один из поперечных разрезов отложений ложа океана по линии А—Б к юго-востоку от Северных Курил. В первых трех колонках разреза (ст. 3254, 3253, 3252) наблюдается двукратное чередование глинистых и алевритово-глинистых илов. Полная аналогия в распределении по вертикали фракции <0,01 мм позволяет сопоставить в этих и в двух других колонках (ст. 3251 и 3250) отдельные слои и даже тонкие прослои пепла.

Крайняя колонка (ст. 3156) почти целиком сложена глинистыми илами. Возможность корреляции слоев колонок, удаленных друг от друга на многие десятки и сотни километров, говорит о единстве строения донных отложений. Многие другие колонки также сопоставляются по гранулометрическому составу осадков.

Изучение распределения по вертикали $\text{SiO}_{2\text{аут}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 позволило выделить в отложениях этой части океана не менее четырех, а в отдельных колонках 5—7 горизонтов (рис. 2 и 3).

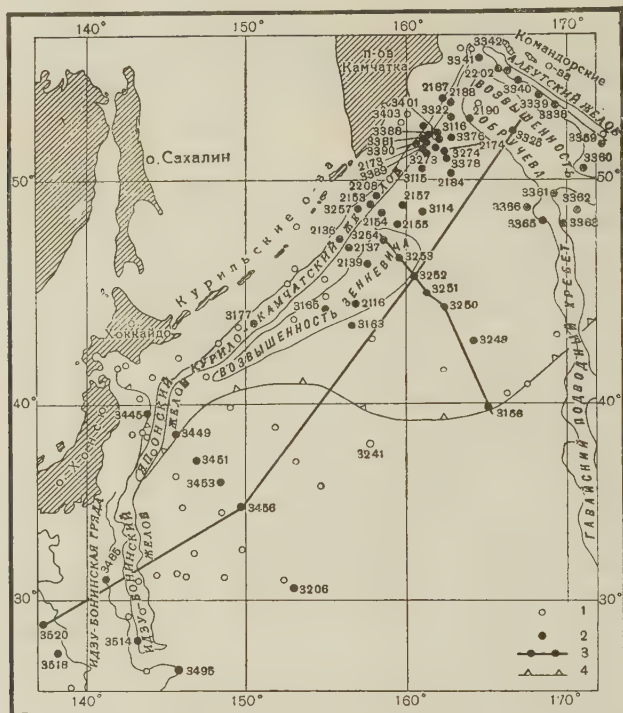


Рис. 1 Карта района исследования. 1— колонки донных отложений, собранные на экспедиционном судне «Витязь», 2— изучение колонок, 3— линии разрезов, 4— южная граница распространения кремнистых осадков.

В большинстве исследованных колонок от поверхности до некоторой глубины содержание $\text{SiO}_{2\text{аут}}$ уменьшается; глубже оно постепенно увеличивается и снова достигает повышенных значений (на ст. 3325 до 22%). При дальнейшем углублении в толщу осадков содержание $\text{SiO}_{2\text{аут}}$ резко падает и далее остается низким. В нижних слоях наиболее длинных колонок (например, ст. 3252 и 3163) снова наблюдается возрастание количества $\text{SiO}_{2\text{аут}}$. К югу от зоны полярного фронта характер распределения $\text{SiO}_{2\text{аут}}$ по вертикали становится менее определенным.

Распределение по вертикали $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 оказалось близким к распределению $\text{SiO}_{2\text{аут}}$. В большинстве случаев книзу от поверхности дна содержание этих компонентов сначала падает. Ниже во всех колонках прослеживается горизонт (III сверху) повышенного содержания этих компонентов (максимально до 1% $\text{C}_{\text{орг}}$ и до 13% CaCO_3). Он снова подстилается осадками (IV горизонта), содержащими в 1,5—3 раза меньше органического вещества и, как правило, практически лишенными CaCO_3 . В отличие от $\text{SiO}_{2\text{аут}}$ характер распределения $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 к югу от зоны полярного фронта мало изменяется. В нижних частях отдельных более длинных колонок (ст. 3520, 3163) намечаются еще один или два горизонта (V и VII) с повышенным содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 .

Распространение III горизонта осадков, обогащенного $C_{орг}$, $CaCO_3$, а на севере также $SiO_{2аут}$ от Алеутского желоба до Филиппинской котловины, т. е. более чем на 2500 км, а в поперечном направлении на обширном пространстве дна океана. Интересно, что между ст. 3520 и 3456 протягиваются поднятие островов Идзу и Бонин и глубоководный желоб, однако разрезы этих станций имеют сходные черты.

Прослеживая отдельные горизонты, можно установить общее уменьшение их мощностей в сторону океана. Так, суммарная мощность I и II горизонтов, составляющая в Курило-Камчатском и Алеутском желобах 2—4 м,

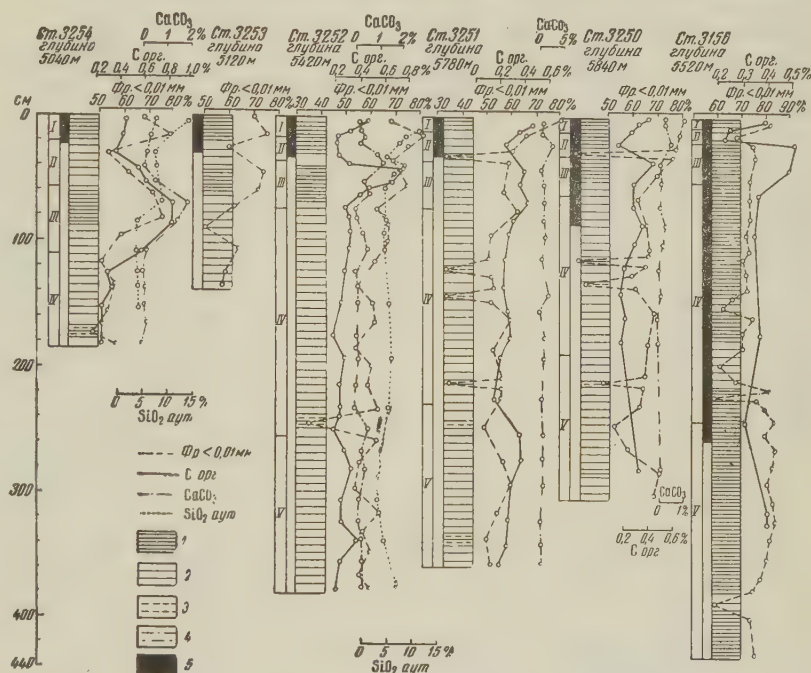


Рис. 2. Разрез донных отложений по линии АБ. 1— Глинистые илы, 2— алевритово-глинистые илы, 3— мелкоалевритовые илы, 4— крупные алевриты, 5— окисленный слой осадков.

края ложа океана колеблется от 140 до 50 см, а на расстоянии около 1000 км от суши снижается до 20 см. Мощность III горизонта на ложе океана вблизи желобов составляет 70—55 см, а в крайних точках изученных поперечных разрезов уменьшается до 30 см. Вместе с тем детальное изучение колонок подтверждает ранее сделанный вывод ⁽⁵⁾ о том, что поверхностный окисленный слой осадков, увеличиваясь в мощности в сторону океана, сечет стратиграфические горизонты.

Рассматривая строение отложений северо-западной части Тихого океана, следует остановиться на особенностях состава осадков III горизонта, литологически наиболее ясно выраженного ^(6, 7). Повышенное содержание $SiO_{2аут}$ и $C_{орг}$ говорит о том, что во время образования этого горизонта имело место изменение температуры поверхностных вод океана, приведшее к более пышному развитию продуцирующего кремнезем и органическое вещество фитопланктона. Изучение диатомовых в нескольких колонках к востоку от Камчатки показало, что четыре горизонта, выделенные при литологическом изучении осадков, характеризуются различным составом диатомовых, причем III горизонт по сравнению со II и IV содержит более теплолюбивую флору ⁽⁸⁾. При исследовании же распределения в колонках фораминифер выяснилось, что повышенное содержание в III горизонте $CaCO_3$

связано с появлением в нем как пелагических, так и донных известковых фораминифер, отсутствующих в современных осадках этой части ложа океана на глубинах свыше 4 км⁽⁹⁾. Это говорит об изменениях не только климатических условий, но и глубин океана.

Осадки II и IV горизонтов отличаются, помимо низкого содержания SiO_2 ам, $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 , также некоторым поглубением гранулометрического

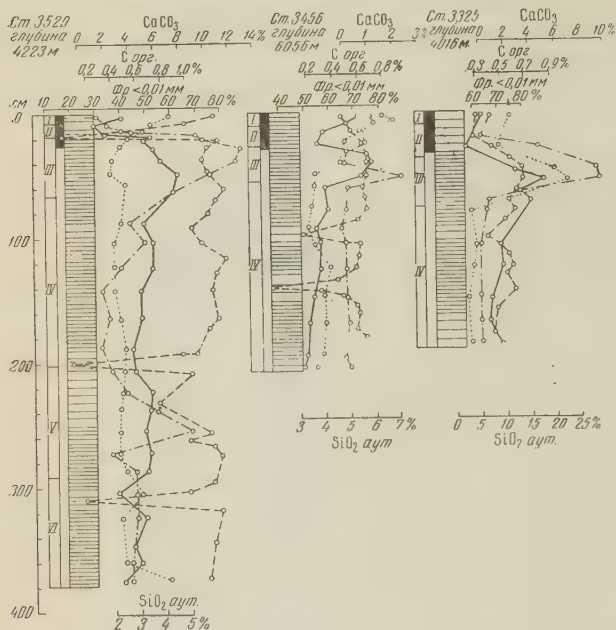


Рис. 3. Разрез донных отложений по линии ВГ. Обозначения те же, что на рис. 2

средние величины скорости осадконакопления: например, для колонки ст. 3451 длиной 275 см 1 см в 350 лет⁽¹¹⁾. Если исходить из этой величины, возраст низа данной колонки составляет 90 тыс. лет, а начала II горизонта — не более 45–50 тыс. лет, т. е. он не древнее середины вюрма и характеризует лишь стадию потепления во время последнего оледенения. Однако поскольку с изменениями климата темпы осадконакопления испытывают колебания, как это недавно было показано на примере колонки из Атлантического океана⁽¹²⁾, осредненных величин скорости накопления осадков недостаточно для определения возраста отдельных горизонтов.

Столь же трудно пока судить и о возрасте вскрытых в отдельных колонках (например, ст. 3520) более древних горизонтов с повышенным содержанием в осадках $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 , которые, по-видимому, отражают более ранние температурные осцилляции плейстоцена.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
8 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов, Геологическое строение и история развития Черного моря, Изд. АН СССР, 1938.
- ² П. Л. Безруков, Тр. Инст. океанологии АН СССР, 12 (1955).
- ³ П. Л. Безруков, Г. Б. Удинцев, ДАН, 103, № 6 (1955).
- ⁴ П. Л. Безруков, ДАН, 114, № 2 (1957).
- ⁵ P. Z. Bezrukov, Resúmenes de presentados la trabajos en la XX sess. Congr. Geol. Intern., 1956.
- ⁶ Е. А. Романкевич, ДАН, 116, № 3 (1957).
- ⁷ Е. А. Романкевич, ДАН, 124, № 6 (1959).
- ⁸ А. П. Жузе, ДАН, 114, № 2 (1959).
- ⁹ Х. М. Саидова, ДАН, 129, № 6 (1959).
- ¹⁰ П. Л. Безруков, А. П. Лисицын, Тр. Комиссии по изучению четвертичного периода, 13 (1957).
- ¹¹ В. И. Баранов, Л. А. Кузьмин, Геохимия, № 1 (1957).
- ¹² F. S. Broecker, C. K. Turikian, B. C. Heezen, Am. J. Sci., 256 (1958).

Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН

**О РОДЕ *AJASICYATHUS* BEDFORD ET BEDFORD, 1939
И СЕМ. *AJASICYATHIDAE* BEDFORD ET BEDFORD, 1939**

Установлением в 1939 г. нового рода *Ajasicyathus* с его генотипом — *Archaeocyathus ajax* Taylor, 1910, Р. и Дж. Бэдфорды (¹) внесли в изучение археоциат кембрия два вклада. Первый из них — признание большой распространенности форм двустенно-перегородочного строения с простой пористостью всех элементов скелета. Второй — это реализация представления, что типом рода *Archaeocyathus* Billings, 1861 следует считать *Archaeocyathus atlanticus* Billings, 1861. В. И. Окулич, а позднее и исследователи сибирских археоциат признали необходимость выделения рода *Ajasicyathus*, численность видов которого к настоящему времени уже значительно более ста.

К названному выше роду относятся виды с перегородками различной толщины и разным характером пористости, также с различной ориентировкой в отношении оси кубка (радиальной или нерадиальной) и с неодинаковыми типами внешне простых пор — то с прямоугольными краями, то с закругленными, то с воротничковыми выступами и т. д. (³). Таким образом, расширительно понимаемые признаки рода привели к созданию сборной группы видов, несомненно принадлежащих к ряду самостоятельных родов, что приводит к большим ошибкам определений и стратиграфических заключений в отношении вмещающих слоев.

Необходимо учесть, что Р. и Дж. Бэдфорды (¹) уточнили признаки рода: наружная стенка тонкая с одинаковыми мелкими порами, правильно расположенными, около 6 штук на 1 мм; перегородки правильно расположенные и многочисленные, с порами несколько разреженными и мелкими, размещенными неправильными рядами, от 6 до 7 в пределах ширины интерваллюма; внутренняя стенка несколько толще с правильно размещенными порами до 3 штук на 1 мм; иногда присутствуют стремевидные поры, иногда нет». Этот диагноз рода несколько дефектен из-за отсутствия уточнения размеров пор, толщины перегородок и стенок, а также из-за отсутствия указаний на внешнюю форму кубков. Тем не менее, совершенно ясно, что состав этого рода исследователи часто включают виды, которые по своим признакам к нему принадлежать не могут.

Большая практика изучения сибирских археоциат показывает, что существенное таксономическое значение у двустенно-перегородочных археоциат имеют: 1) гладкость, настоящие или ложные ребра наружной стенки, отсутствие или наличие утолщений при сопряжении ее с наружными краями перегородок; 2) у перегородок число рядов пор и их расположение рядами или беспорядочное, особенно их форма (плоские или изогнутые), ориентировка по отношению к оси кубка, характер новообразования (развоение старых, вклинивание новых от наружной стенки или от той и другой), густота размещения, определяемая септальным коэффициентом (отношение числа перегородок к диаметру кубка в миллиметрах, по Вологдину); 3) толщина внутренней стенки, число рядов ее пор на участке интерсептума, характер ее сопряжения с внутренними краями перегородок (резного, под прямым углом или с закруглением швов интерсептальной камеры у внутренней стенки); 4) относительная ширина центральной полости интервальный коэффициент — отношение радиуса поперечника кубка к величине интерваллюма, по Вологдину); 5) форма кубка в пространстве.

Поскольку очень многие из двустенно-перегородочных археоциат, из числа ранее описанных, явно выходят за пределы признаков рода *Ajacyathus* Bedford, 1939, имеется достаточно данных для выделения их в ряд новых родов сем. *Ajacyathidae* Bedford et Bedford.

1. Род *Ajacyathus* Bedford, 1939. Диагноз, указанный выше, дополняется признаками: кубок правильный, узкоконический, наружная стенка гладкая, перегородки строго радиальные, углы интерсептальных камер несглаженные, интерваллюм широкий (до $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ диаметра кубка), все поры простые. Тип рода *Archaeocyathus ajax* Taylor, 1910; Ю. Австралия; нижний кембрий (рис. 1 а).

2. Род *Ascocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: наружная и внутренняя стенки очень тонкие, тонкопористые, гладкие, но неправильно изогнутые, с очень узким постоянной ширины интерваллюмом, заполненным системой равномерно размещенных, но нерадиальных тонких перегородок; внешняя форма кубка неправильная. Тип рода — *Archaeocyathus arteintervallum* Vologdin, 1931 (5); Р. Нижняя Терсь, Кузнецкий Алтай; нижний кембрий (рис. 1 б).

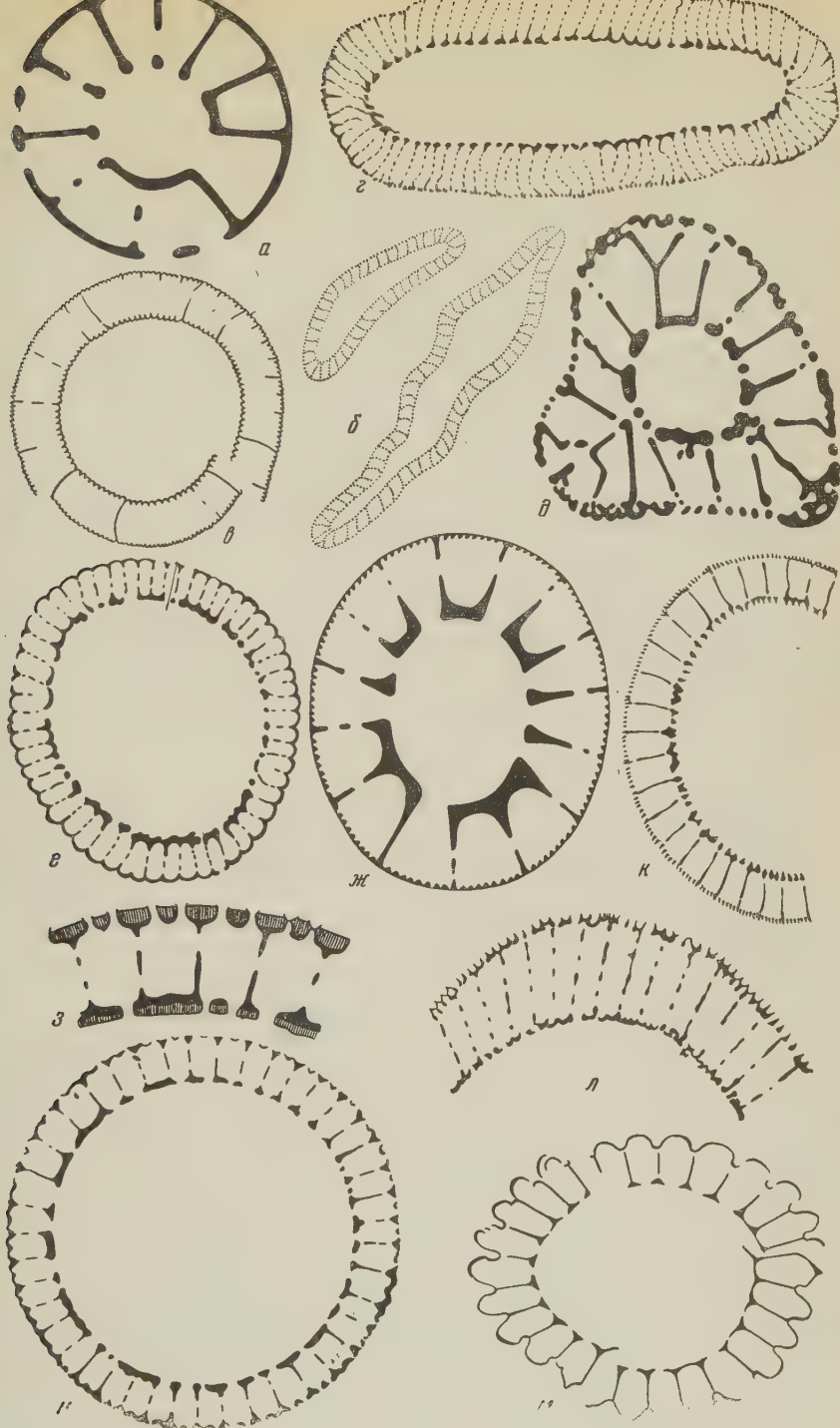
3. Род *Subtilocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: наружная и внутренняя стенки очень тонкие, но хорошо сохраняющие форму кубков большей частью узкоконических; интерваллюм, шириной около $\frac{1}{3}$ радиуса, заполнен системой очень редких тонких перегородок, размещенных неравномерно, значительная часть которых представлена зачаточными или неполными перегородками, показывающими септальные коэффициенты в пределах 1,0—2,0. Тип рода *Archaeocyathus subtilis* Vologdin, 1932; р. Лебедь, участок Ивановский, Алтай; верхние горизонты нижнего кембрия (рис. 1 в).

4. Род *Gorskinocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: наружная и внутренняя стенки тонкие, но внутренняя несколько толще; они образуют конические или цилиндрические кубки неправильного строения, с интерваллюмом до 1,2 мм шириной, заполненным тонкими, плоскими или изогнутыми (часто) перегородками, расположенными нерадиально; поперечники интерсептальных камер имеют вид прямоугольников с отношением сторон около 3 : 1. Тип рода — *Archaeocyathus gorskinensis* Vologdin, 1940; район с. Горскино, Белая горка, Салаир; переходные слои в среднему кембрию (рис. 1 г).

5. Род *Neocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: кубки узкоконические с продольно складчатой наружной стенкой, часто угловатого поперечного сечения и с правильной слегка утолщенной внутренней стенкой конической формы. Перегородки по преимуществу ориентированы нерадиально. Их новообразование осуществлялось путем расщепления. Все скелетные элементы кубка отличаются грубостью устройства и относительной толщиной. Поперечники интерсептальных камер, даже соседних, весьма варьируют по форме. Тип рода — *Archaeocyathus laevus* Vologdin, 1940; Горный Алтай, участок Ивановский, Западный Саян — р. Санаштыкголь, левый приток р. Абакана; низы среднего кембрия (рис. 1 д).

6. Род *Turgidocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: кубки правильные конические или узкоконические со сглаженными ложными ребрами вследствие отчетливо выраженного тургора в интерсептальных камерах. Внутренняя стенка относительно утолщенная. Перегородки тонкие, преимущественно радиальные, но в местах вклинивания новых перегородок продольно плавно изогнутые. Углы интерсептальных камер сглажены. Тип рода — *Turgidocyathus ippolitovens* Vologdin, sp. n.; Западный Саян, бассейн р. Абакана, ключ Ипполитов; верхнемонокская свита среднего кембрия (рис. 1 е).

7. Род *Rotundocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: кубки правильной конической или узкоконической формы с гладкой наружной стенкой, обычно тонкопористой и с утолщенной внутренней стенкой. Перегородки правильные радиальные. Внутренние углы интерсептальных камер сглажены.



С. 1. *a* — *Ajacicyathus ajax* Taylor, 1910, поперечное сечение, 10X, нижний кембрий, Ю. Австралия; *b* — *Asocyathus artemintervallum* Vologdin, 1931, поперечное сечение двух экземпляров, 2X, нижний кембрий, р. Н. Терсь, Кузнецкий Алатау; *c* — *Subtilocyathus subtilis* Vologdin, 1932, поперечное сечение, 4X, участок Ивановский, р. Лебедь, Алтай; *d* — *Gorskinocyathus gorskinensis* Vologdin, 1940, поперечное сечение, 6X, переходные слои к среднему кембрию, с. Горскино, Белая гора, Салаир; *e* — *Neocyathus laevis* Vologdin, 1940, поперечное сечение, 6X, низы среднего кембрия, санаштыгольский горизонт верхнемонокской свиты, Зап. Саян; *f* — *Turgidocyathus ipolitensis* Vologdin, sp. n., поперечное сечение, 5X, низы среднего кембрия, верхнемонокская свита, Ипполитов, Зап. Саян; *g* — *Rotundocyathus rotaceus* Vologdin, sp. n., поперечное сечение, 4X, низы среднего кембрия, р. Лебедь, Алтай; *z, u* — *Sclerocyathus scrofulosus* Vologdin, sp. n., часть поперечного сечения, 8X и поперечное сечение 4X, верхи нижнего кембрия, р. Енисей, против Пагонар, Тува; *к* — *Echinocyathus bilateralis* Vologdin, sp. n., часть поперечного сечения, 2X, нижний кембрий, р. Карасуг, Тува; *л* — *Serratocyathus echinatus* Vologdin, sp. n., часть поперечного сечения, 4X, верхи нижнего кембрия, р. Енисей, против г. Шагонар, Тува; *м* — *Plicocyathus plicatus* Vologdin, sp. n., поперечное сечение, 5X, низы среднего кембрия, р. Оннетак, хр. Джамгы, Дальний Восток.

тальных камер закруглены, а наружные — нет. Тип рода — *Rotundocyathus rotaceus* Vologdin, sp. n.; Горный Алтай, р. Лебедь; верхи нижнего кембрия или переходные слои (рис. 1 ж).

8. Род *Sclerocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: кубки правильные узкоконические с переходами к цилиндрической форме, с гладкой наружной стенкой, имеющей воронковидные поры. Внутренняя стенка чуть толще, с простыми порами. Обе стенки имеют дополнительный призматический слой, наружная — снаружи, а внутренняя — со стороны центральной полости. Перегородки правильные, плоские, равномерно размещенные, радиальные. Все двугранные углы интерсептальных камер сглажены (рис. 1 з, и). Тип рода *Sclerocyathus scrofulosus* Vologdin, sp. nov.; Тува, р. Енисей, против г. Шагонар, верхи нижнего кембрия.

9. Род *Echinocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: кубки с гладкой наружной поверхностью, с относительно тонкой наружной стенкой и несколько утолщенной внутренней. Наружная стенка имеет простые поры, а внутренняя воронковидные, с раструбом в сторону центральной полости. Перегородки правильные, плоские, радиальные. Углы интерсептальных камер несглаженные. Тип рода *Echinocyathus bilateralis* Vologdin, sp. n.; Тува, р. Карасуг; нижний кембрий (рис. 1 к).

10. Род *Serratocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: кубки конической формы с гладкой наружной поверхностью. Наружная стенка толще внутренней и пронизана воронковидными порами, расширяющимися кнаружи. Внутренняя стенка с простыми порами. Перегородки плоские, тонкие, радиальные. Тип рода — *Serratocyathus echinatus* Vologdin, sp. n.; Тува, р. Енисей, против г. Шагонар; верхи нижнего кембрия (рис. 1 л).

11. Род *Plicocyathus* Vologdin, gen. n. Диагноз: кубки конической формы с сильно выпуклыми ложными ребрами и с узкими канавообразными изгибами у наружных краев перегородок. Пористость этой стенки, по-видимому, размещена неравномерно, приурочиваясь преимущественно к упомянутым канавкам. Внутренняя стенка слегка утолщенная. Внутренние углы интерсептальных камер слегка сглажены. Перегородки плоские радиальные с неясной системой пористости. Тип рода *Plicocyathus krassnyi* Vologdin, sp. n. (рис. 1 м), Дальний Восток, хр. Джэгды, р. Оннетак; низы среднего кембрия (?).

Опыт изучения остатков археоциат из кембрия СССР позволяет считать, что признаками вида для септоидей являются различия в размерах скелетных элементов, свойственных роду. Прежде всего это септальный и интервальный коэффициенты, толщина элементов скелета, их размеры и относительное расположение их пористости, тогда как типы пор являются признаками рода или даже более высоких категорий.

В связи с новым пополнением автор склонен считать состав сем. *Ajacyathidae* Bedford et Bedford следующим: *Ajacyathus* Bedford et Bedford, *Archaeocyathellus* Ford, *Densocyathus* Vologdin, *Nevadacyathus* Okulitch, *Orbicyathus* Vologdin, *Septocyathus* Vologdin, *Urcyathus* Vologdin, *Ventriculocyathus* Vologdin, *Urcyathus* Vologdin, *Archaeofugia* Taylor, *Sibirecyathus* Vologdin, *Ardrossocyathus* Bedford et Bedford, *Copleicyathus* Bedford et Bedford, *Loculicyathus* Vologdin, а также 10 новых родов.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
21 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Вологдин, Археоциаты, Дополн. статья в русск. изд. К. Циттель, Руководство по палеонтологии, 1932. ² А. Г. Вологдин, Археоциаты и результаты их изучения в СССР. Пробл. Палеонт., II—III, Изд. МГУ, 1937. ³ А. Г. Вологдин, Атлас руковод. форм ископ. фаун СССР, 1, Кембрий, 1940. ⁴ А. Г. Вологдин, ДАН, III, № 4 (1956). ⁵ А. Г. Вологдин, Acta Paleontol. Sinica, 5, № 2 (1957). ⁶ V. J. Okulitch, Archaeocyatha. Treatise on Invertebrata Paleontology, P. E., Geol. Soc., Am., 1955. ⁷ A. Vologdine, Ann. Centre études et docum. paleontol., № 23 (1957).

Л. К. ГАБУНИЯ и О. ИЛИЕСКУ

О ПЕРВОЙ НАХОДКЕ ОСТАТКОВ ГИГАНТСКИХ НОСОРОГОВ ИЗ СЕМ. INDRICOTHERIIDAE В РУМЫНИИ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 4 VIII 1959)

Еще недавно было принято считать, что олигоценовые и нижнемиоценовые гигантские носороги, составляющие сем. индрикотерииид (*Indricotheriidae*), обитали только на территории Азии. Однако новейшие исследования позволили значительно расширить область бывшего распространения этих ископаемых носорогообразных. В настоящее время нам известно, что верхнем олигоцене на юге Грузии существовал своеобразный представитель индрикотерииид — *Benaratherium* (¹). Имеется также указание на то, что в верхнем олигоцене или нижнем миоцене индрикотерии достигали территории Югославии (²). Наконец, в 1958 г. нам удалось установить присутствие зубов индрикотерииид в олигоценовых континентальных отложениях Трансильвании (слой Тика). Эти ископаемые остатки представляют исключительный интерес, так как индрикотерии до сих пор никем не были описаны в Европе. Ниже приводятся некоторые сведения, касающиеся геологических условий местонахождения зубов индрикотерииид в Трансильвании, и их краткое описание.

Остатки индрикотерииид были обнаружены одним из авторов настоящей заметки (О. Илиеску) в кварцевых песках слоев Тика, обнажающихся в выработанной штольне в местности Тюря (Клужская обл.). Чтобы отчетливо представить себе стратиграфическое положение костеносного горизонта в Тюре, ознакомимся со схематическим разрезом олигоценовых отложений (слой Тика), развитых в Трансильванском бассейне (рис. 1).

Серые мергели и песчаники со *Scutella subtrigona* Koch, относящиеся к слоям Мера (а), подстилают слой Тика, которые начинаются белыми слюистыми песками (б) и залегающей над ними пачкой переслаивающихся серых мергелей, желтовато-серых песков, светло-серых песчаников и полимиктовых конгломератов (в). Выше следуют серые пески и мергели с прослойками железистых песчаников (³), содержащих *Melanopsis hantkeni* Hofm. *Cyrena semistriata* Desh. (в этом слое встречаются залежи бурого угля, эксплуатируемые в Тике, Темаше и Бегаре). Далее идут серовато-зеленые слюистые пески (д), сланцевые глины и мергели (е) и глинистые мергели (ж) *Cyrena semistriata* Desh., *Lucina* sp. и другой фауной. Эти мергели и глины перекрывают пачкой белых кварцевых песков, содержащих остатки индрикотерииид (з). На костеносных песках залегают серовато-зеленые и красноватые глинистые мергели с *Cerithium margaritaceum* Brocc. (и) и следующие выше серые мергели, переслаивающиеся с углистыми сланцами и галечниками (к). В этих слоях обнаружены *Cerithium margaritaceum* Brocc., *Cyrena semistriata* Desh., *Melanopsis hantkeni* Hofm. и другие моллюски.

Верхняя часть слоев Тика представлена глинистыми мергелями, песчаниками и песками (л, м, н — соответственно), содержащими *Corbula* sp., *Cyrena semistriata* Desh. и *Corbulomya triangula* Nyst. На верхнетикских слоях залегают кварцевые каолинистые пески (о), принадлежащие уже слоям Жимбора.

Гофман ⁽³⁾ и Кох ⁽⁷⁾ относят слои Тика к среднему олигоцену; Жожо ⁽⁶⁾, Рэйлиану и Сауля ⁽⁹⁾ — к среднему олигоцену и к нижнему отделу верхнего олигоцена. Илиеску — к верхнему олигоцену.

Таким образом, вопрос о точном геологическом возрасте слоев Тика до сих пор остается спорным.

Остатки индрикотериев, найденные в кварцевых песках Тика, представлены почти полным M^1 , внутренней частью P^3 и незначительным обломком нижнего моляра (M_1 или M_2). Исследованию поддаются первый и отчасти второй из указанных экземпляров зубов.

M^1 (рис. 2, см. вклейку к стр. 404) левой стороны принадлежал, судя по средней стертости зуба, вполне взрослой особи. Размеры его (длина 70 мм, ширина 85 мм, высота эктолофа в середине 35 мм) находятся в пределах изменчивости их у других индрикотериев. Эктолоф слабо наклонен в сторону внутреннего края и заметно скошен к направлению оси зуба. Оба поперечных гребня, протолоф и металоф, почти параллельны друг другу и косо направлены спереди внутрь. Средняя долинка довольно широкая, задняя — узкая и мелкая. Складочки на эктолофе и на поперечных гребнях либо отсутствуют, либо весьма слабо развиты, исчезая уже при средней степени изнашивания зуба. Воронтичок сильнее развит на наружной и передней сторонах зуба, чем на внутренней и задней.

Из особенностей P^3 (рис. 3, см. вклейку к стр. 404) обращает на себя внимание отклонение вперед очень короткого металофа.

Такие архаические признаки, как относительно очень незначительная высота коронки и, по-видимому, полное отсутствие складочек на поперечных гребнях M^1 , сближают клужскую форму со среднеолигоценовым *Indricotherium*, который, по Громовой ⁽⁵⁾, включают в себя и *Baluchitherium* ⁽⁴⁾.

Отличия от нижнемиоценового *Paraceratherium* ⁽²⁾, имеющего относительно высококоронковые зубы, как нам кажется, более значительны. Об отношении к закавказскому *Benaratherium* судить трудно, так как верхние коренные зубы последнего почти неизвестны. Однако относительно очень мелкие размеры бенаратерия, по нашему мнению, исключают возможность сближения с ним клужского индрикотерия.

Хотя клужская форма не поддается пока точному определению, мы полагаем, что ее большая близость к среднеолигоценовому индрикотерию, чем к нижнемиоценовому парацератерию, указывает на средне-

или, скорее, верхнеолигоценовый возраст слоев Тика. Принадлежность этих слоев верхнему олигоцену представляется более вероятной потому, что миграцию индрикотериев из Центральной Азии в Европу естественно предположить в позднеолигоценовое время, чем в среднем олигоцене.

Весьма сложен вопрос о путях расселения индрикотериев. Мы не видим основания для допущения в верхнем олигоцене северного пути миграции (из Казахстана через Русскую равнину), существование которого предполагают Петрониевич и Тениус ⁽⁸⁾. Учитывая наличие остатков индрикотериев в верхнеолигоценовых отложениях юга Грузии и, быть может, Югославии, можно допустить, что путь миграции индрикотериев проходил в верхнеолигоценовое время, скорее по территории Малой Азии. Однако возможно

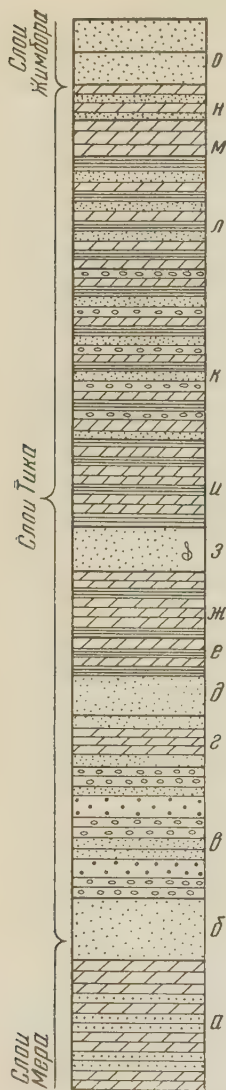


Рис. 1. Схематический разрез олигоценовых отложений Трансильвании (слои Тика)

то в нижнем миоцене расселение гигантских носорогов осуществлялось же и по указанному северному пути.

Дальнейшие поиски и исследование ископаемых остатков индрикотейд в олигоцене и нижнем миоцене Трансильвании, вероятно, позволят осветить ряд важных моментов в истории этой группы своеобразных гигантских носорогов и выяснить стратиграфическое значение ее отдельных представителей.

Поступило
3 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. К. Габуния, Докл. АН АрмССР, 21, № 4 (1955). ² F. Cooper, Phyl. Trans. Roy. Soc., B, 212 (1924). ³ K. Hoffmann, Földt. Közl., 9, 5—6 (1879). W. Granger, W. Gregory, Bull. Am. Museum Natur. History, 72, art. I (1936). V. Gromova, Cursos y Conferencias del Instituto «Lucas Mallada», fc. IV, 127, Madrid, 1957. ⁶ Th. Joja, An. Comit. Geol. Rom., 29, București (1956). ⁷ A. Koch, Die Tertiärbildungen des Beckens der Siebenburgischen Landestheile, Neogene Abtheilung, 900. ⁸ Z. Petru njevic, E. Thenius, Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 94, 153 (1957). ⁹ G. Raileanu, E. Saulea, An. Comit. Geol. Rom., 29, 14 (1956).

А. Б. ИВАНОВСКИЙ и Л. Я. ЛАВРОВА

НАХОДКИ ОСТАТКОВ ШЕСТИЛУЧЕВЫХ КОРАЛЛОВ
В МЕЛОВЫХ И ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 13 VIII 1959)

До настоящего времени в трудах различных авторов, посвященных изучению стратиграфии мезозойских и кайнозойских отложений Западно-Сибирской низменности, в списках фаунистических остатков отсутствовали шестилучевые кораллы (склерактинии). В результате последних исследований представители этой группы организмов были обнаружены в нескольких участках рассматриваемой территории, в частности в скважинах, пробуренных Новосибирским территориальным геологическим управлением (НТГУ) в бассейне среднего и верхнего течения р. Вах, а также в районе Нарымской разведочной площади (рис. 1).

В этих пунктах сотрудниками Сибирского научно-исследовательского института геологии, геофизики и минерального сырья (СНИИГГ и МС) и Института геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР было собрано 23 образца шестилучевых кораллов, которые, как показали наши исследования, принадлежали двум различным родам — *Leptoria* Edw. et Haime и *Stephanophyllia* Michelin, — каждый из которых представлен одним видом. Ниже приводится описание местонахождения этих кораллов.

Представители первого из указанных родов были обнаружены в скважине № 7 Вахского профиля на глубине 365 м в зеленовато-серых глинистых алевролитах с глауконитом. Возраст этих отложений датируется как палеоценовый на основании обнаруженного комплекса фораминифер (определения М. В. Ушаковой): *Protonina* aff. *diffflugiformis* (Brady), *Reophax scorpiurus* (Montfort), *Ammobaculites* aff. *foliaceus* (Brady), *Haplophragmoides* aff. *excavata* (Cush. et Watt.) и др.

Перечисленные виды широко распространены в нижней части палеоценовых отложений Западно-Сибирской низменности (зона *Ammobaculites foliaceus* (Brady) и *Bathysiphon* sp.).

В скважине № 22 того же профиля на глубине 255 м и в скважине № 23 на глубине 347 м в темноцветных зеленовато-серых глинистых алевролитах с глауконитом и желвачками фосфорита были обнаружены мелкие одиночные кораллы другого типа, отнесенные нами к роду *Stephanophyllia*. Совместно с последними был найден аммонит, определенный И. Г. Климовой как *Baculites* cf. *anceps* Lamarck var. *leopoliensis* Novak, широко распространенный в маастрихтских отложениях Западной Сибири, а также известный в синхроничных образованиях Украины, Крыма, Кавказа, Восточных Альп, Германии, Дании и других районов. Кроме того, здесь же был встречен характерный комплекс маастрихтских фораминифер (определения Е. Д. Богомяковой): *Nodosaria* sp., *Eponides sibiricus* Nezkaja, *Epistomina supracretacea* Balakhmatova, *Pullenia* sp.

Кораллы того же типа, также в породах маастрихтского возраста, были обнаружены А. С. Тарасовой в скважине № 28 в пределах Нарымской поисково-разведочной площади.

Находка остатков склерактиний в Западно-Сибирской низменности имеет определенное экологическое значение. Основная масса видов данной группы организмов обитает обычно на глубинах, не превышающих 100—150 м; для жизнедеятельности кораллов особо необходим постоянный приток кислорода и продуктов питания, доставляемых свежими токами воды. Далее, наличие в указанных отложениях остатков кораллов указывает на нормальную соленость морского бассейна и на сравнительно теплую температуру воды (она не должна опускаться ниже $+4,5^{\circ}$).

Таким образом, на основании наших исследований, можно сделать вывод о том, что в пределах указанного района образование осадков маастрихтского и палеоценового возраста должно было происходить в прибрежной части открытого морского бассейна нормальной солености. Косвенным подтверждением этого предположения служат обнаруженные во вмещающих породах зерна глауконита и конкреции фосфорита, формирование которых также происходит на небольших глубинах.

Приводим краткое описание установленного нами нового вида — *Stephanophyllia cretacea* sp. n.



Рис. 1. Схема расположения скважин, из которых были определены остатки шести-лучевых кораллов

Тип COELENTERATA Frey et Leuckart, 1847

Класс ANTHOZOA

Ehrenberg, 1834

Подкласс SCLERAKTINIA Bourne, 1900

(=HEXACORALLA Haeckel (part.))

Сем. MICROBACIIDAE Vaughan, 1905

Род *Stephanophyllia* Michelin, 1841

Stephanophyllia cretacea Ivanovsky, sp. n.

Рис. 2 (см. вклейку к стр. 404)

Голотип. Образец № 2/1, СНИИГГиМС. Бассейн р. Вах. Скважина № 23 (НТГУ), глубина 347 м. Маастрихт.

Д и а г н о з. Мелкие (не более 7—8 мм в поперечнике) одиночные кораллы пуговицеобразной формы. Развиты немного утолщенные септы трех порядков: септы первого порядка доходят до оси; септы более низких порядков равны соответственно $\frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3}$ длины первых и обычно присоединяются к ним своими внутренними концами. Пластинки смежных септ соединены синаптикулами. Диссепименты не развиты.

З а м е ч а н и я. До настоящего времени представители данного рода в ископаемом состоянии были обнаружены исключительно в кайнозойских отложениях. Установленные нами экземпляры принадлежат древнейшему из известных видов рода *Stephanophyllia* и являются в то же время наиболее мелкорослыми и примитивно организованными формами.

М е с т о н а х о ж д е н и е, р а с п р о с т р а н е н и е и в о з р а с т. Западная Сибирь (бассейн р. Вах и район пос. Нарым на р. Обь). Маастрихт.

Представители рода *Leptoria* не могли быть определены с точностью до вида вследствие неполной сохранности образца.

В. Л. ЛЕЛЕШУС

К ДИАГНОЗУ СИЛУРИЙСКИХ ТАБУЛЯТ ИЗ РОДА
CYLINDROSTYLUS SOKOLOV

(Представлено академиком А. Л. Яниным 13 VIII 1959)

Все сведения о роде *Cylindrostylus* Sokolov, 1955 (= *Edwardsiella* Rukhin, 1937, non Andres, 1883) до последнего времени исчерпывались первоначальным его описанием, которое было дано под неправильным родовым названием Л. Б. Рухиным⁽¹⁾.

Однако это описание было сделано не совсем точно, изображения представителей рода получились очень плохими, а оригиналы, к сожалению, погибли во время Ленинградской блокады.

Судя по диагнозу Л. Б. Рухина⁽¹⁾, род *Cylindrostylus* мог считаться близким к каменноугольным родам *Rossopora* Sokolov, 1955 и *Sinopora* Sokolov, 1955, с которыми он и был Б. С. Соколовым объединен в сем. *Sinoporidae* Sokolov, 1955⁽²⁾.

Следует отметить, что Л. Б. Рухин, хотя и не совсем правильно понимал некоторые скелетные элементы представителей этого рода, тем не менее дал ему довольно подробное описание, по которому можно было определить новые его находки. Последние удалось сделать в венлокских отложениях Зеравшано-Гиссарской горной области. Они имеют довольно хорошую сохранность, и по ним стало возможным уточнить и дополнить диагноз рода *Cylindrostylus* Sokolov. Последний оказался настолько своеобразным, что не может быть отнесен ни к одному из ныне известных семейств табулят, хотя принадлежность его к отр. *Auloporacea* Sokolov, 1950 представляется весьма вероятной.

Оригиналы описанных форм хранятся в г. Ленинграде, в Центральном геологическом музее им. Ф. Н. Чернышева, коллекция № 9192.

Род *Cylindrostylus* Sokolov, 1955

Д и а г н о з. Полипняк свободнокустистый, образован цилиндрическими кораллитами, лишенными каких-либо соединительных образований. Чашечки неглубокие, цилиндрические. Внутри каждой чашечки обычно имеется невысокий выступ (как на дне бутылки). У основания этих чашечных выступов иногда заметны мелкие, радиально расположенные септальные струйки. Стенки (первичные) тонкие, однако на них всегда накладывается зона стереоплазматического утолщения. В пределах этой зоны расположены очень своеобразные днища, имеющие форму усеченных конусов. Через определенный промежуток над каждым таким конусом накладывается следующий аналогичный конус (рис. 1). Пространство между ними всегда заполнено стереоплазмой. Основания этих конусов соединены с первичной стенкой кораллита, от которой они и начинают свой рост. В дальнейшем такого типа днища мы будем называть коническими. Со стенкой кораллита они образуют острый угол (около 20—30°). С удалением от стенки (первичной) ввиду их изгиба вверх этот угол уменьшается (до 5—15°). Конические днища соединены между собою посредством тонких поперечных пластинок. В осевой зоне кораллитов конические днища и стереоплазма

отсутствуют. Осевая зона имеет вид осевого канала, внутри которого изредка встречаются тонкие, обычно горизонтальные осевые днища. Не исключена возможность, что эти осевые днища на являются самостоятельным скелетным элементом, а представляют собою лишь продолжение внутрь кораллита поперечных пластинок. Размножаются, видимо, базальным почкованием.

Генотип «*Edwardsiella turkmensaica* (Rukhin, 1937, стр. 64—65, табл. XIII, фиг. 5—7, происходит из Туркестанского хребта, долина р. Туркменсай, северное ущелье. Силур, вероятно венлокский ярус.

Cylindrostylus turkmensaicus (Rukhin) var. *fistulata* var. n.

Рис. 2, а — б

Голотип *Cylindrostylus turkmensaicus* (Rukhin) var. *fistulata* var. n. происходит из Зеравшано-Гиссарской горной области, правый борт долины р. Арг.

Д и а г н о з. Полипник дискоидальный, диаметром 100—150 мм, высотой 30—40 мм. Кораллиты слегка дифференцированы, диаметром 2,5—3 мм. Стенки (первичные) сравнительно тонкие (0,1—0,15 мм). Толщина заполненной стереоплазмой периферической зоны кораллитов колеблется от 0,2 до 0,6 мм. Расстояние между коническими днищами 0,2—0,5 мм. Толщина их около 0,03 мм. Поперечные пластинки очень тонкие. Расстояние между ними 0,1—0,5 мм. Осевые днища очень тонкие и не всегда наблюдаются. Они бывают

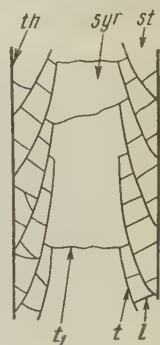


Рис. 1. Продольный разрез кораллита *Cylindrostylus*. *th* — стенка (первичная), *st* — заполненная стереоплазмой периферическая зона кораллита, *syр* — осевой канал, *t* — конические днища, *l* — поперечные пластинки, *t₁* — осевые днища. 5×

горизонтальные, наклонные или слегка изгибающиеся. Расстояние между ними колеблется от 0,4 до 2 мм и более.

В коллекции имеются четыре экземпляра этого варийетета.

С р а в н е н и е. *Cylindrostylus turkmensaicus* (Rukhin) отличается от выделенного нами варийетета несколько меньшим диаметром кораллитов, большей толщиной их периферической зоны и, видимо, несколько более частыми поперечными пластинками.

В о з р а с т. Силур, венлокский ярус.

М е с т о н а х о ж д е н и е. Зеравшано-Гиссарская горная область, правый борт долины р. Арг. Коллекция автора 1957 г., образцы № 3760/25 (голотип), 3760/34 и др.

Г е о г р а ф и ч е с к о е р а с п р о с т р а н е н и е. Средняя Азия.

Cylindrostylus giganteus sp. n.

Рис. 2, в, д

Голотип *Cylindrostylus giganteus* sp. n. происходит из Зеравшано-Гиссарской горной области, правый борт долины р. Арг.

Д и а г н о з. Имеется лишь обломок полипника диаметром 4—5 мм. Стенки (первичные) тонкие. Толщина их 0,1—0,15 мм. Толщина заполненной стереоплазмой периферической зоны кораллитов колеблется от 0,7 до 1,3 мм. Расстояние между коническими днищами 0,5—1 мм. Поперечные пластинки очень тонкие. Расстояние между ними 0,2—0,8 мм. Иногда они, пересекаясь между собой, образуют пузырчатую ткань. Осевые днища и пластинки не сохранились.

В коллекции имеется один экземпляр этого вида.

С р а в н е н и е. От всех остальных представителей рода *Cylindrostylus* этот вид отличается значительно большим диаметром кораллитов.

В о з р а с т. Силур, венлокский ярус.

М е с т о н а х о ж д е н и е. Зеравшано-Гиссарская горная область правый борт долины р. Арг. Коллекция автора 1957 г., образец № 3760 (голотип).

Г е о г р а ф и ч е с к о е р а с п р о с т р а н е н и е. Средняя Азия.

Управление геологии и охраны недр
при Совете Министров ТаджССР

Поступило
5 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Б. Р у х и н, Верхнесилурийские Tabulata Туркестанского хребта и Хан-Тенгри. Изд. ЛГУ, 1937. ² Б. С. С о к о л о в, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 85 (1955).

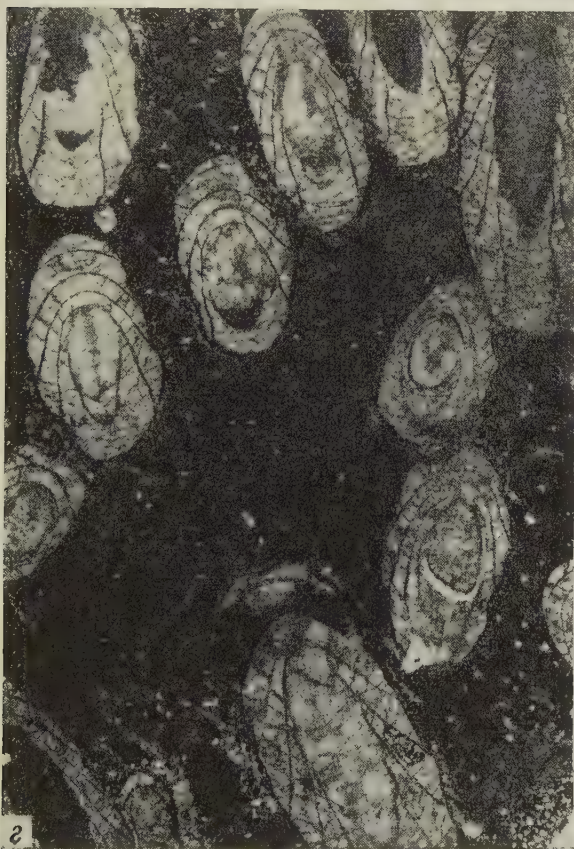
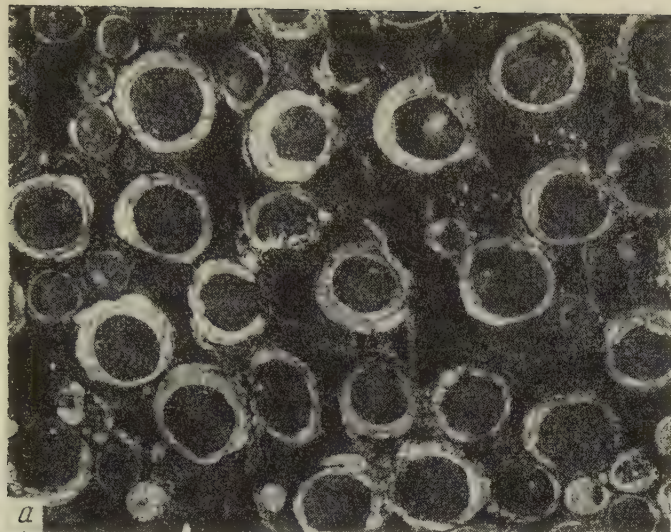


Рис. 2. а-в — *Cylindrostylus turkmenaicus* (Rukhin) var. *fistulata* var. n.: а, б — голотип, 4 ×; в — то же, 2 ×; г, д — *Cylindrostylus giganteus* sp. n., голотип, 4 ×

А. И. БРАУДЕ

**МИТОХОНДРИИ КЛЕТОК ОПУХОЛИ ЭРЛИХА И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ
ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ***(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 6 VIII 1959)*

Успехи цитологии и биохимии резко усилили в последнее время интерес к изучению митохондриального аппарата клеток как их важнейшего органоида, содержащего основное количество клеточных энзимов.

К числу объектов, изучение митохондриального аппарата которых представляет особый интерес, несомненно относятся клетки опухолей, прежде всего злокачественных. Вероятно, этим путем могут быть получены новые данные, важные для выяснения причин и особенностей хода неоплазии.

Вместе с тем, клетки опухолей лабораторных животных представляют важнейший объект химиотерапевтических исследований, направленных на изыскание препаратов с антибластомной активностью. При этом экспериментальная химиотерапия исходит из основного представления о прямом действии испытуемого вещества на опухолевые клетки путем нарушения их метаболизма. Учитывая многочисленные данные о лабильности митохондрии⁽¹⁾ и др.), естественно было предположить, что в ходе воздействий разнообразных веществ на опухолевые клетки должны отчетливо проявляться характерные изменения их митохондриального аппарата.

В качестве объекта исследований были избраны клетки опухоли Эрлиха мышей асцитной формы. Выбор этого объекта определялся тем, что он широко применяется как модель злокачественного роста. Вместе с тем при указанной форме опухоли Эрлиха опухолевые клетки взвешены в экзудате. В силу этого отпадает необходимость в воздействиях для изоляции опухолевых клеток.

После ряда проб мы остановились на гистохимическом методе выявления митохондрий по А. Л. Шабашу^(2a). Выбор метода объясняется тем, что он позволяет (по данным автора) регистрировать изменения не только морфологии митохондрий, но и степени компенсации входящих в их состав рибонуклеиновой кислоты и белка. Нарушение комплексации приводит к увеличению количества свободных фосфорнокислых групп, благодаря чему митохондрии начинают выявляться при более низком рН раствора красителя. Чем ниже рН последнего, тем более нарушена комплексация рибонуклеиновой кислоты и белка⁽³⁾.

Применение метода в нашей лаборатории показало, что он весьма селективно выявляет митохондрии в опухолевых клетках. Вместе с тем подтверждены простота его выполнения, доступность в условиях различных лабораторий, получение легко сопоставимых результатов.

Опыты ставили по широко распространенному в экспериментальной цитологии контактному способу с добавлением в пробирку со взвесью опухолевых клеток определенного количества перечисленных ниже веществ.

Параллельно с выявлением митохондрий подсчитывали соотношение живых и мертвых клеток методом Шрека с суправитальным окрашиванием фитрозином (эозином).

Полученные данные сопоставляли с результатами испытания примененных веществ в опытах *in vivo* на животных с перевиваемыми опухолями.

Мы установили, что в норме митохондрии равномерно распределены в протоплазме опухолевых клеток и отчетливо выявляются при pH раствора красителя (метиленового синего) в пределах 3,3—4,0 (рис. 1А). Форма митохондрий округлая, что наблюдается в клетках с высоким уровнем обменных процессов. Размеры митохондрий относительно мало варьируют. При использовании раствора красителя с pH ниже 3,0 митохондрии не выявляются, слегка фонируется лишь протоплазма клеток. При pH раствора красителя выше 4,3—4,5 интенсивность окраски протоплазмы настолько возрастает, что митохондрии перестают выявляться, сливаясь с окрашенным фоном.

В I серии наблюдений были изучены изменения митохондрий в ходе постепенной естественной гибели клеток при сохранении асцитической жидкости в пробирке при комнатной температуре и в термостате при 37°.

После 6-часового пребывания асцитической жидкости при комнатной температуре (18°) обнаружено значительное снижение оптимального pH выявления митохондрий. В 92% клеток они хорошо окрашивались метиленовым синим уже при pH 2,8—2,9. При pH красителя 4,0 интенсивности диффузной окраски цитоплазмы была настолько значительной, что полностью маскировала митохондрии.

При использовании раствора метиленового синего с pH 3,0—3,7 отчетливо выявлялось укрупнение части митохондрий. Размеры части других митохондрий, напротив, уменьшались. Часть митохондрий дезинтегрировалась, и в местах их расположения оставались мельчайшие частицы, с трудом различимые при наибольших увеличениях светового микроскопа («пылевидное рассеивание» митохондрий). Примерно в 7% опухолевых клеток наблюдались кольцевидные митохондрии, описываемые ниже.

При 12-часовом пребывании асцитической жидкости в пробирке при комнатной температуре вышеописанные изменения митохондрий, и особенно их дезинтеграция, прогрессировали. В результате число митохондрий, сохранившихся в опухолевых клетках, резко уменьшалось. Оставшиеся митохондрии отчетливо окрашивались при pH раствора метиленового синего 2,6—2,7.

При суправитальном окрашивании эритрозином число мертвых клеток в начале опыта составляло 5,7%, через 6 час. пребывания асцитической жидкости в пробирке 6,9% и через 12 час. от начала наблюдения 9,1% т. е. увеличилось незначительно. Лишь через 18 час. пребывания асцитической жидкости в пробирке число мертвых клеток достигло 23,1%.

В общем аналогичные данные с разницей лишь во времени получены в опытах с сохранением асцитической жидкости в пробирке при 37°. В этом случае уже через 2 часа отмечено снижение pH, при котором митохондрии выявляются, до 3,0, а через 3 часа — до 2,7. Методом суправитального окрашивания эритрозином увеличения числа мертвых клеток в эти сроки не обнаружено (8% до начала опыта, 7,8% через 3 часа).

Сопоставление полученных результатов позволяет заключить, что изменения митохондриального аппарата регистрируются использованным методом значительно раньше, чем изменения состояния опухолевых клеток путем их суправитального окрашивания.

Во II серии наблюдений изучено состояние митохондрий под влиянием карцинофилина — антибиотического вещества, интенсивно альтерирующего и убивающего опухолевые клетки в эксперименте. Карцинофин был применен в дозе 25—50 единиц на 1 см³ асцитической жидкости. Уже через 1 час инкубации в опухолевых клетках появились отдельные очень крупные митохондрии, что, по-видимому, свидетельствует о компенсаторных явлениях в опухолевых клетках в противовес альтерирующему действию препарата. Как известно, набухание и укрупнение митохондрий по-

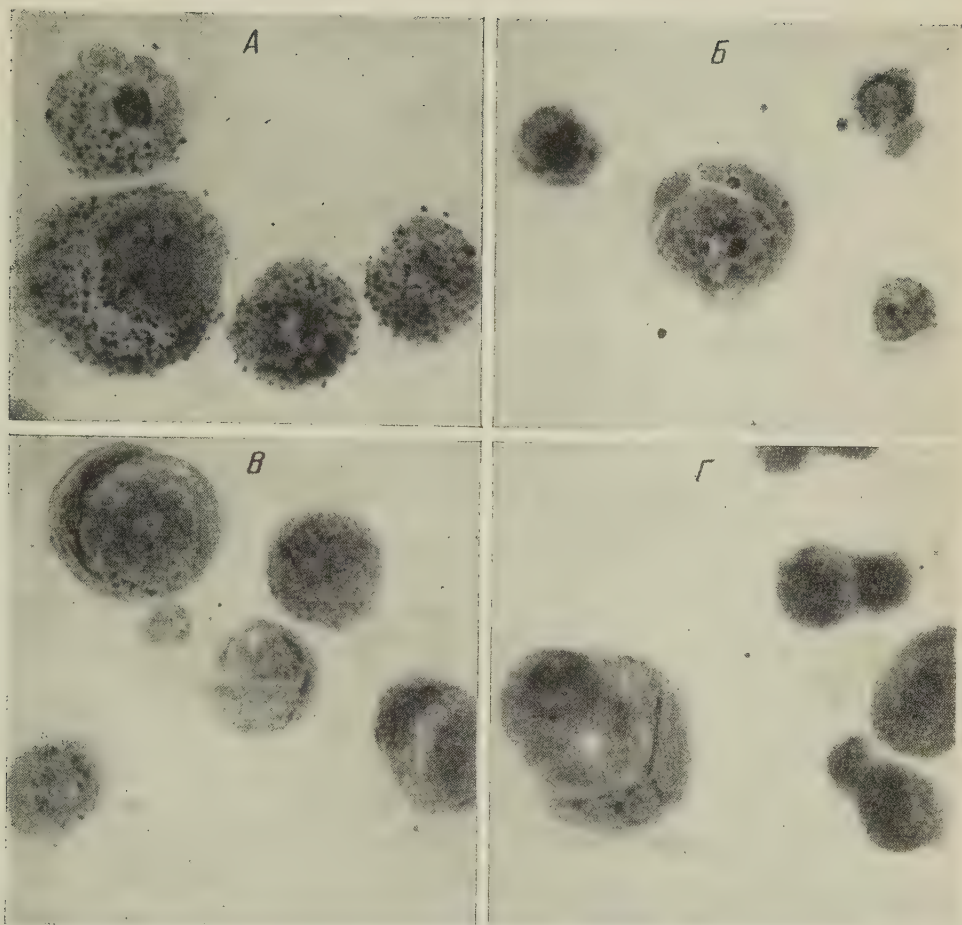


Рис. 1. Митохондрии в клетках опухоли Эрлиха асцитной формы. А — контроль; Б — вакуолизация и резкое уменьшение числа митохондрий под влиянием карцинофилина (продолжительность опыта 1 час); В — превращение митохондрий в палочковидные под влиянием дизентерийного фаголизата (продолжительность опыта 45 мин.); Г — образование митохондриями цепочечных структур под влиянием дизентерийного фаголизата (продолжительность опыта 1 час. 30 мин.). Окраска по А. Л. Шабдашу. Увел. 1500 \times

стоянно проявляются при усилении функциональной активности клеток (^{5a,6}, ⁴, ²).

Часть укрупненных митохондрий уже на этой стадии опыта подвергалась характерным изменениям в виде появления в центре их вакуолей различных размеров. Митохондрии превратились в кольцевидные образования (рис. 1Б).

Через 2 часа от начала воздействия в 82% опухолевых клеток имелось по нескольку кольцевидных митохондрий. При наличии крупных вакуолей от кольцевидных митохондрий сохранялись только их остатки в виде полуколец; после лизирования последних на месте ранее имевшихся митохондрий в протоплазме опухолевых клеток оставались одни вакуоли. Этим путем резко уменьшилось число митохондрий в опухолевых клетках, оставшиеся выявлялись при значении рН красителя от 2,8 и выше.

18% опухолевых клеток на этой стадии имели вид интенсивно окрашенных образований с единичными мелкими митохондриями, обычно смещенными к периферии цитоплазмы. При суправитальном окрашивании выявлено 16% мертвых клеток. Через 3 часа от начала опыта их число возросло до 94%.

В принципе аналогичные изменения митохондрий с их превращением в кольцевидные и последующим лизированием отмечены в клетках асцитической жидкости под действием таких ингибиторов клеточного дыхания, как фтористый натрий (асцитическая жидкость +0,001% раствор фтористого натрия, 1:1). И в этих опытах изменения митохондрий намного опережали по времени гибель опухолевых клеток, регистрируемую методом суправитального окрашивания.

В III серии наблюдений исследовано состояние митохондриального аппарата опухолевых клеток, подвергнутых действию дизентерийного фаголизата, изготовленного и изученного в нашей лаборатории И. В. Равич. В отличие от карцинофилина и фтористого натрия, дизентерийный фаголизат не вызывает гибели опухолевых клеток, но, нарушая их жизнедеятельность, тормозит рост таких перевиваемых опухолей, как опухоль Эрлиха и саркома 180 (³).

В излагаемых экспериментах мы наблюдали своеобразные превращения митохондрий. В начале воздействия митохондрии удлинялись, превращаясь из округлых в палочковидные (рис. 1В). Все более вытягиваясь «конъюгируя», они образовывали длинные, цепочечные структуры, отчетливо выявляемые при рН раствора метиленового синего от 2,6—2,8 до 3,6—3,8 (рис. 1Г). Уже при рН 4,0 интенсивная окраска протоплазмы маскировала митохондрии. При использовании разных серий фаголизата своеобразно измененные митохондрии обнаруживались в различном проценте опухолевых клеток (от 38 до 79%); сроки появления цепочечных структур были также неодинаковыми (1—3 часа от начала воздействия). Несмотря на эти вариации, указанные своеобразные превращения митохондрий постоянно обнаруживались в излагаемых опытах.

При оценке этого типа изменений важно учесть приведенные выше данные о том, что дизентерийный фаголизат тормозит пролиферацию опухолевых клеток, но не убивает их при непосредственном контакте с ними.

Существенно также отметить, что превращение митохондрий в цепочечные отмечено А. Л. Шабашем (^{5b}) в клетках головного мозга наркотизированных животных, т. е. в условиях наркотического торможения.

Сопоставление приведенных наблюдений позволяет считать, что неодинаковые изменения митохондрий в опытах II и III серий отражают различный механизм воздействий на опухолевые клетки. В первом случае изменения митохондрий возникают в ходе постепенной гибели клеток, во втором — в условиях торможения их жизнедеятельности. Иными словами, превращения митохондрий, обнаруженные во II и III сериях опытов являются индикаторами изменений функционального состояния опухолевых клеток под влиянием двух различных типов воздействий.

Существенно отметить, что изменения митохондрий отчетливо проявились в опытах первых двух серий тогда, когда методом суправитального окрашивания еще нельзя было выявить изменений в опухолевых клетках. Таким образом, изменения митохондрий (во всяком случае, при использовании примененного метода их выявления) представляют весьма чувствительный тест.

Не менее важно подчеркнуть, что основываясь на полученных данных оказалось возможным избежать ошибочного заключения о неэффективности дизентерийного фаголизата (III серия опытов), которое могло бы быть сделано по результатам опытов с суправитальным окрашиванием опухолевых клеток.

Совокупность приведенных данных позволяет, как нам кажется, сделать заключение и о практическом значении метода регистрации состояния опухолевых клеток на основании изучения их митохондриального аппарата. Нам представляется это тем более важным, что подсчет количества опухолевых клеток с изменениями митохондрий того или иного типа дает возможность количественно оценивать интенсивность действия испытуемого вещества. Простота метода и его доступность уже были отмечены выше.

Центральный институт
усовершенствования врачей

Поступило
29 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Аничков, Arch. mikr. Anat., 97, 1 (1923). ² Я. А. Винников, Л. К. Титова, Тр. 2-й гистол. конфер., посвящ. механизмам пластических и восстановительных реакций, М., 1959. ³ З. В. Ермольева, И. В. Равич, Тр. симпозиума. Пути и методы изыскания противоопухолевых антибиотиков, М., 1958. ⁴ В. В. Португалов, Тр. 2-й гистологич. конфер., посвящ. механизмам пластических и восстановительных реакций, М., 1959. ⁵ А. Л. Шабдаш, а) ДАН, 114, № 3, 659 (1957); б) Тез. докл. VI Всесоюзн. съезда анат., гистол., эмбриол., Киев, 1958; Цитология, 1, 1, 15 (1959).

А. М. МАНЖОС и Л. К. ПОЗДНЯКОВ

ТРИПЛОИДНАЯ ФОРМА ЛИСТВЕННИЦЫ ДАУРСКОЙ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЯКУТИИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 31 VII 1959)

Случаи возникновения полиплоидных растений в природе с изменением наследственных свойств, т. е. новых форм, отличающихся по своему облику от других растений того же вида, отмечались многими исследователями. (^{1,2}) и др.). Среди большого количества полиплоидных форм имеются и древесные породы. Полиплоидные растения, обладающие гетерозисным ростом, обнаружены у *Populus tremula* L. (³⁻⁵), *Betula alba* L. (⁶), *Betula verrucosa* Ehrh. (⁷).

По литературным данным известно, что лиственница даурская и другие виды лиственницы имеют в метафазе соматических пластинок ($2n = 24$) 24 хромосомы (⁸). Исключением является гибрид лиственницы европейской с западно-американской лиственницей, полученный искусственным путем (⁹). Гибрид имеет в соматических пластинках ($2n = 36$) 36 хромосом. Найдена так же (¹⁰) в природе тетраплоидная ($2n = 48$ хромосом) лиственница европейская.

Наблюдения за плодоношением одиночных деревьев лиственницы даурской и деревьев, растущих в сомкнутых древостоях, проведенные на Якутском стационаре Института леса и древесины (30 км к северу от г. Якутска) Л. К. Поздняковым (¹¹), показали, что в обоих случаях семена имели одинаково хорошую всхожесть. В 1957 г. там же были проведены опыты по гейтоногамному и ксеногамному опылению лиственницы даурской, в результате которых выяснилось, что всхожесть семян при обоих способах опыления практически одинакова. В то же время имеющиеся в литературе данные указывают на то, что в Европейской части СССР семена лиственницы сибирской и лиственницы Сукачева при гейтоногамном опылении имели крайне низкую всхожесть (¹²⁻¹⁴).

В связи с этим приобретает большое значение цитологический анализ с целью выявления кариотипа у лиственницы даурской. Эта работа выполнена А. М. Манжос на материале, собранном в Якутии.

Искусственное опыление на упомянутом стационаре проводилось в изложенном лиственничнике разнотравно-злаковым V бонитета. Возраст древостоя 160—180 лет, средняя высота 18 м, диаметр 20 см, сомкнутость крон 0,3. Дерево, в средней части кроны которого изолировались женские ветки, было 16,5 м высотой и 27 см диаметром. Искусственное опыление производилось 25 V 1957 г., семена собраны 19 VIII (в 1957 г. наблюдалось необычайно раннее созревание и высыпание семян). Всего от гейтоногамного опыления было собрано 122 шишки. Всхожесть семян, полученных при гейтоногамном опылении, оказалась 67% и при ксеногамном — 69%.

Для определения кариотипов лиственницы даурской использовались семена только от гейтоногамного опыления. Корешки проросших семян фиксировались смесью Навашина. Приготовление препаратов производилось обычным способом. Толщина срезов корешков была 8—9 μ . Окрашивание препаратов осуществлялось гематоксилином по Гейденгайну.

Производилось микрофотографирование приготовленных цитологических препаратов, но иногда последние увеличивались проекционным фонарем и зарисовывались. Делались зарисовки также и с помощью рисовального аппарата Аббе.

Анализ разрезов корешков лиственницы даурской на микроскопических препаратах показал, что у растений в меристематических клетках корешков имелось 36 ($2n = 36$) хромосом. На рис. 1 *а* показана пластинка хро-

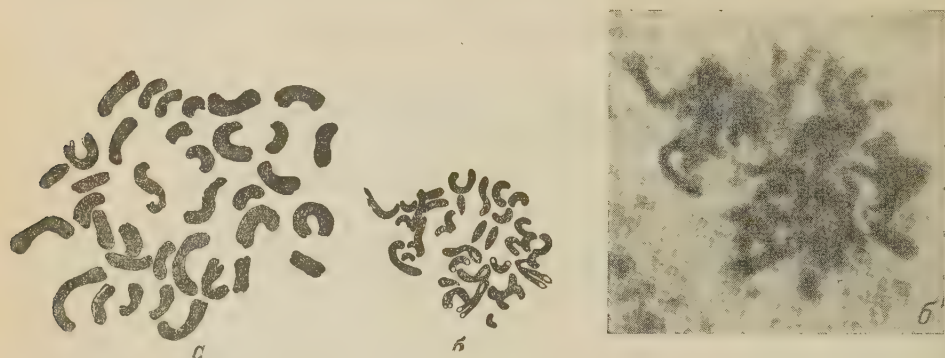


Рис. 1. Хромосомные пластинки лиственницы даурской. *а* — в стадии перехода из поздней профазы в раннюю метафазу; *б*, *б'* — в стадии метафазы

сом в период перехода поздней стадии профазы в стадию ранней метафазы. Хромосомы в набухом состоянии с разъединенными концами; заметно, что они состоят из двух нитей. На рис. 1*б* и *б'* можно видеть аналогичную пластинку метафазы, но в более поздний период, когда хромосомы выглядят однородными нитями.

Измерение пылцы лиственницы даурской, полученной в комнатных условиях весной на ветках от дерева, подвергнутого в 1957 г. искусственному опылению, показало, что она неоднородна по размерам. Среди измеренных 200 пыльцевых зерен обнаружены колебания от 16 до 96 μ . Между этими крайними пределами констатированы всевозможные переходные размеры пылцы. Энергия прорастания пылцы лиственницы очень высока: она прорастает на искусственной среде (10% сахарный раствор) и в обычной воде через 10—20 мин. В то же время пыльца лиственницы сибирской и Сукачева из Европейской части СССР, прорастая, дает пыльцевые трубки на 5—6 день.

В итоге следует отметить, что варьирование размеров пылцы указывает на неправильное протекание процесса мейозиса в материнских клетках микроспорангий (гнезд) микроспорофилловых колосков лиственницы даурской в Центральной Якутии. Нарушение этих процессов происходит при отсутствии в большей или меньшей степени попарной конъюгации хромосом. Нарушение процессов мейозиса приводит к образованию гамет, содержащих в себе больше одного гаплоидного набора хромосом, т. е. нередуцированных гамет, характеризующихся более крупными по сравнению с нормой размерами пыльцевых зерен. Вместе с тем в связи с неправильностью мейозиса наряду с крупными гаметами формируются гаметы с числом хромосом меньше одного набора. В последнем случае встречаются и нежизнеспособные пыльцевые зерна. По литературным данным, это явление присуще полиплоидам. 36 хромосом в соматических клетках просмотренных корешков было числом постоянным (пластинки с меньшим числом хромосом не встречались).

Таким образом, мы можем предположить, что в условиях Центральной Якутии у лиственницы даурской нарушен процесс мейозиса в материнских клетках микроспорангий, что привело к образованию пыльцевых зерен с нередуцированным числом хромосом. Опыление женских цветков высок

фертильной пылью с таким набором хромосом приводит к образованию полиплоидных семян, а вместе с тем и таких растений лиственницы даурской, где в соматических клетках число хромосом равно ($2n = 36$)³⁶.

Дальнейшее изучение полиплоидии у даурской лиственницы и процессов гейтоногамного опыления представляет большой теоретический и, возможно, практический интерес. Полиплоиды вообще могут быть полезными для лесного хозяйства, так как у многих из них, кроме увеличения роста, укрупняются цветки и плоды, изменяются физиологические процессы, повышается изменчивость. Работа предполагает быть продолженной.

Возможность получения высококачественных семян от гейтоногамного опыления позволяет отказаться для Якутии от практикуемого ныне оставления на вырубках для обеспечения их возобновления групп сближенных между собой деревьев. Обсеменение сплошных вырубок в лесах даурской лиственницы может быть обеспечено и от одиночных деревьев — семенников.

Институт леса и древесины
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
31 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. L. Stebbins, Occurrence and Nature of Polyploid Types. Variation and Evolution in Plants, chapt. VIII, 1950. ² П. А. Баранов, Бот. журн., 39, № 2 (1954). ³ H. Nillson-Ehle, Über eine in der Natur gefundene Gigasform von Populus tremula, 21, № 2—3 (1936). ⁴ A. Muntzing, Hereditas, 21 (1936). ⁵ Н. В. Мацкевич, ДАН, 126, № 1 (1959). ⁶ Johnsson, Bot. Notiser, Lund, H. 1 (1944). ⁷ A. Love, Bot. tidsskr., 33, № 4 (1944). ⁸ H. Sax, J. Arnold, arboretum Harvard Univ., 13, (1932). ⁹ S. C. Larsen, Westergaard, Nutt. J. Genetics, 36 (1938). ¹⁰ H. Christiansen, Biol. Medd., 18, № 9 (1950). ¹¹ Л. К. Поздняков, Лесн. хоз., № 11, 80 (1957). ¹² Н. В. Дылис, ДАН, 40, № 4 (1948). ¹³ А. П. Шиманюк, ДАН, 66, № 3 (1949). ¹⁴ А. М. Манжос, ДАН, 85, № 2 (1952).

А. Б. ГЕЦОВА, Е. А. ТИМОФЕЕВА-РЕСОВСКАЯ и Н. В. ТИМОФЕЕВ-РЕСОВСКИЙ

О ВЛИЯНИИ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА НА НАКОПЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РАДИОИЗОТОПОВ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ПИЯВКАМИ И КОМАРАМИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 1 VIII 1959)

В развитие учения В. И. Вернадского (¹⁻³) о биосфере и в связи с изучением в общем плане работ по экспериментальной биогеоценологии (⁴⁻⁶) проводились обширные опыты по определению коэффициентов накопления

Таблица 1

Коэффициент накопления	S ³⁵	Fe ⁵⁹	Co ⁶⁰	Zn ⁶⁵	Sr ⁹⁰	Y ⁹¹	Zr ⁹⁵	Nb ⁹⁵	Ru ¹⁰⁶	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴
Из воды (контроль)	4	330	277	123	8	143	92	480	29	10	124
Из ЭДТА	$\frac{4}{100,0}$	$\frac{28}{8,5}$	$\frac{4}{1,5}$	$\frac{25}{20,0}$	$\frac{17}{213,0}$	$\frac{35}{24,0}$	$\frac{98}{106,0}$	$\frac{320}{67,0}$	$\frac{26}{90,0}$	$\frac{41}{410,0}$	$\frac{15}{12,0}$

(отношение концентрации данного элемента в организме и среде) различными пресноводными организмами микроколичеств химических элементов из водного раствора (⁷⁻⁹). В связи с этим возникает вопрос о возможных

Таблица 2

	Sr ⁹⁰	Ru ¹⁰⁶	Cs ¹³⁷	Ce ¹⁴⁴
Личинки				
Контроль	1016	1583	197	3500
ЭДТА	1520	557	115	91
Куколки				
Контроль	270	240	107	200
ЭДТА	1125	170	63	15
Имаго				
Контроль	644	644	161	17
ЭДТА	1197	100	121	7
Среднее				
Контроль	643	822	155	1239
ЭДТА	$\frac{1281}{200,0}$	$\frac{275}{33,4}$	$\frac{100}{64,5}$	$\frac{38}{3,1}$

механизмах этого накопления. Семеновым (^{10,11}), Семеновым и Трегубенко (¹²) установлено, что некоторые комплексоны оказывают значительное влияние на минеральный обмен млекопитающих. Естественно возникла мысль, что комплексоны могут влиять и на коэффициенты накопления микроэлементов водными организмами.

В настоящем сообщении приводятся данные по влиянию комплексона этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) на коэффициенты накопления одиннадцати радиоактивных изотопов (S³⁵, Fe⁵⁹, Co⁶⁰, Zn⁶⁵, Sr⁹⁰, Y⁹¹, Zr⁹⁵, Nb⁹⁵, Ru¹⁰⁶, Cs¹³⁷, Ce¹⁴⁴ малой ложноконской пиявкой из рода *Herpobdella* и четырех элементов (Sr⁹⁰, Ru¹⁰⁶, Cs¹³⁷, Ce¹⁴⁴) разными стадиями комара *Culex ripiens ripiens*.

Методика опытов сводилась к следующему: ложноконские пиявки были взяты из прибрежного биоценоза озера Б. Миассово в Ильменском запо-

веднике, и комары разных стадий были выловлены из больших бачков, стоящих открыто на территории биостанции, там же. Те и другие животные были посажены в стеклянные сосуды с озерной водой и веточками элодеи. С каждым радиоизотопом было поставлено по 4 сосуда — 2 с чистой водой и 2 с раствором ЭДТА (400 мг/л). Изотопы во все 4 сосуда вносились из расчета примерно 1000 расп/мин·мл. Пробы воды и пиявок брались на 4, 8 и 16 день, личинок и куколок комаров — на 3, 5 и 22 день, а имаго — на 3, 5 и 10 день после начала опытов, по две параллельные пробы из каждого сосуда. Все пробы измерялись на счетной установке типа Б-2 с торцевой трубкой. Так как обе поверхности и обе параллельные пробы из каждого варианта давали близкие результаты, данные по четырем измерениям усреднялись.

В табл. 1 приведены усредненные из двух последних сроков проб коэффициенты накопления радиоактивных элементов пиявками из чистой озерной воды и раствора ЭДТА. Из этой таблицы видно отсутствие влияния ЭДТА на коэффициенты накопления серы и циркония (100 и 106% к контролю), слабое снижение коэффициентов накопления ниобия и рутения (67 и 90%), резкое снижение по железу, кобальту, цинку, иттрию и церию (8,5; 1,5; 20; 34 и 12%) и заметное повышение коэффициентов накопления в присутствии ЭДТА по стронцию и цезию (213 и 410%).

В табл. 2 приведены коэффициенты накопления личинками, куколками и имаго (усредненные из 3, 5, 10 и 22 дней) радиоизотопов из чистой воды и раствора ЭДТА. В присутствии ЭДТА коэффициенты накопления стронция повысились, рутения и цезия — несколько снизились, а церия — понизились весьма сильно. В отличие от пиявок у комаров не повысился, а немного снизился коэффициент накопления цезия.

На рис. 1 приведены коэффициенты накопления пиявками и комарами всех изученных элементов из раствора ЭДТА, выраженные в процентах от контроля (вода без ЭДТА принята за 100%).

Таким образом, из приведенных данных следует, что в отношении действия ЭДТА на коэффициенты накопления разных элементов результаты, полученные на пиявках и комарах, а также водных растениях (в пенати) принципиально одинаковы. У пиявок в присутствии ЭДТА коэффициенты накопления железа, кобальта, цинка, иттрия, церия резко и ниобия и рутения незначительно снижаются, в то время как коэффициенты накопления стронция и цезия заметно повышаются, а серы и циркония остаются неизменными. В отношении комаров стронций в присутствии ЭДТА также дал значительное повышение, рутений и цезий небольшое, а церий весьма сильное понижение коэффициентов накопления. Эффект ЭДТА, таким образом, основан на общих физико-химических закономерностях

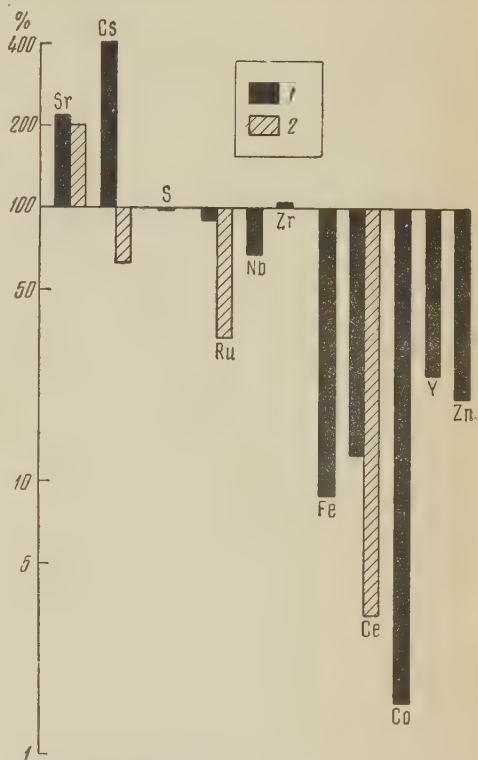


Рис. Коэффициенты накопления пиявками (1) одиннадцати и комарами (2) четырех радиоизотопов, выраженные в процентах от соответствующего контроля (коэффициенты накопления из воды без ЭДТА приняты за 100%). Проценты отложены в логарифмическом масштабе

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Вернадский, Биосфера, Л., 1926. ² В. И. Вернадский, ДАН, сер. А, 2 (1929). ³ В. И. Вернадский, Биохимические очерки, 1940. ⁴ В. Н. Сукачев, Основы теории биогеоценологии, Юбилейн. сборн. к 30-лет. Вел. Окт. Соц. Рев., Изд. АН СССР, 2, 1947. ⁵ Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бот. журн., 42, в. 2, 161 (1957). ⁶ Н. В. Тимофеев-Ресовский, Н. А. Порядкова и др., Сборн. раб. лаб. биофизики Урал. фил. АН СССР, 1, Свердловск, 1957. ⁷ Е. А. Тимофеева-Ресовская, Э. И. Попова, Г. Г. Поликарпов, Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. биол., 63(3), 65 (1958). ⁸ Е. А. Тимофеева-Ресовская, Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бюлл. МОИП, сер. биол., 63 (5), 123 (1958). ⁹ Д. И. Семенов, Сборн. раб. лабор. биофизики Урал. фил. АН СССР, 1, Свердловск, 1957. ¹⁰ Д. И. Семенов, Бюлл. Уральск. отд. Моск. общ. испыт. природы, 19 (1958). ¹¹ Д. И. Семенов, И. П. Трегубенко, Сборн. раб. лаб. биофизики, Урал. фил. АН СССР, 1 (1957).

Г. Е. ШУЛЬМАН

ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ ЖИРОНАКОПЛЕНИЯ У АЗОВСКОЙ ХАМСЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 20 VII 1959)

В предыдущем сообщении (¹) были приведены данные об изменении жирности различных возрастных групп хамсы во время пребывания в Азовском море в 1954 и 1955 гг. Однако, чтобы получить еще более точное представление о количественной стороне жирового обмена у хамсы, следует остановиться на основной характеристике динамики жирности. Такой характеристикой является интенсивность (или темпы, скорость) накопления (или расхода) жира в теле хамсы, измеряемая количеством жира, накопленного (или израсходованного) рыбой на единицу веса за единицу времени.

На рис. 1а методом графического дифференцирования кривых изменения жирности хамсы в 1954 г., точность которого является в данном случае вполне достаточной, построены кривые интенсивности жиронакопления ($I_{ж}$) для обеих размерных групп хамсы, подвергавшихся анализу в 1954 г. Этот график даст возможность найти количество жира, накапливаемого хамсой на единицу веса в любой из дней пребывания хамсы в Азовском море с мая по август включительно. Интенсивность жиронакопления у годовиков (размер 65—75 мм) и у старших возрастных групп (85—95 мм) в 1954 г. была в общем сходной, поэтому оказалось возможным построить для обеих групп общую кривую. Как видно из графика, в течение преднерестового периода (май — первая половина июня) у хамсы имеет место расход жира ($I_{ж}$ выражается отрицательной величиной), который, однако, неуклонно и резко сокращается. К началу нерестового периода (к середине июня) устанавливается равновесие между расходом и накоплением жира в теле хамсы ($I_{ж}=0$). В течение нерестового (середина июня — конец июля) и предмиграционного (август) периодов у хамсы происходит непрерывное увеличение интенсивности жиронакопления. Если в начале июля $I_{ж}$ равняется 0,5 мг жира на 1 г веса рыбы в день, то спустя месяц, к началу предмиграционного периода, $I_{ж}$ возрастает до 1,8 мг/г, т. е. более чем в 3,5 раза, а к концу августа — до 2,8 мг/г. Без особой погрешности можно принять, что нарастание $I_{ж}$ у хамсы с июня по сентябрь 1954 г. происходит с постоянным ускорением (т. е. изменение интенсивности жиронакопления $\Delta I_{ж} = \text{const}$). Следовательно, кривую интенсивности жиронакопления можно представить в виде прямой (на рис. 2 она изображена пунктиром). Таким образом, у хамсы с середины июня по сентябрь зависимость между интенсивностью жиронакопления (в миллиграммах на грамм веса) и временем выражается формулой:

$$I_{ж} = -a + bT, \quad (1)$$

где T — время в днях, a и b — константы, равные соответственно 1,2 и 0,038.

Вернемся к графику, на котором построены кривые изменения жирности (см. (¹)). Поскольку $\Delta I_{ж} = \text{const}$, эти кривые представляют собой

параболы второй степени. Отсюда жирность хамсы младшей (J_1 , %) и старшей (J_2 , %) возрастной группы равна соответственно:

$$J_1 = a_1 - b_1 T + c_1 T^2, \quad J_2 = a_2 - b_2 T + c_2 T^2.$$

Так как нас особенно интересует восходящая ветвь кривой изменения жирности (т. е. изменение жирности с середины июня до сентября), можно написать:

$$J_1 = a_1^1 + c_1 T^2, \quad J_2 = a_2^1 + c_2 T^2.$$

Так как $c_1 = c_2 = b/20$, в окончательном виде формулы будут иметь такой вид:

$$J_1 = 2 + 0,019 T^2, \quad J_2 = 1,1 + 0,019 T^2. \quad (2)$$

По этим формулам можно рассчитать жирность хамсы в любой день с середины июня по сентябрь 1954 г.

Необходимо заметить, что формулы (1), (2) являются интерполяционными и не могут быть применены для вычисления $I_{ж}$ и J (%) в сентябре и октябре 1954 г., поскольку изменение интенсивности жиронакопления ($\Delta I_{ж}$) в сентябре-октябре отличается от $\Delta I_{ж}$ в предыдущие месяцы. Интенсивность жиронакопления в сентябре и октябре неуклонно уменьшается. Следовательно, $\Delta I_{ж}$ в сентябре-октябре характеризует уже не ускорение, а замедление интенсивности жиронакопления.

По аналогии с рис. 1а, на рис. 1б также методом графического дифференцирования кривых изменения жирности хамсы в 1955 г. построены кривые изменения интенсивности жиронакопления у хамсы в 1955 г. Как видно из рис. 1б, в отличие от 1954 г. интенсивность жиронакопления у различных возрастных групп хамсы в 1955 г. неодинакова, характер изменения интенсивности жиронакопления во время пребывания в Азовском море также неодинаков у различных возрастных групп. У годовиков (размер 75—80 мм) и двухгодовиков (85—90 мм) во вто-

рой половине июня, хотя и имеет место увеличение $I_{ж}$, однако темп этого увеличения по сравнению с 1954 г. чрезвычайно замедлен. Что касается трехгодовиков (95—100 мм), то у них $I_{ж}$ уменьшается.

В июле, когда выметывание первой порции половых продуктов было в основном завершено, а рост в длину у хамсы практически прекратился, можно было ожидать значительного увеличения $I_{ж}$, что и имело место в 1954 г. Однако в июле 1955 г. у годовиков и двухгодовиков рост $I_{ж}$ происходил такими же замедленными темпами, как и во второй половине июня, а у трехгодовиков $I_{ж}$ продолжала уменьшаться. В результате этого интенсивность жиронакопления у старшей возрастной группы хамсы в начале июля становится меньшей, чем у годовиков, а со второй половины июля становится меньшей, чем у двухгодовиков. Причиной этого является ухудшение кормовой базы хамсы, которое стало ощутимым со второй половины июня и особенно резко проявилось в июле. В этом убеждают данные Новожиловой (2), которая установила, что биомасса планктона в июле 1955 г. была в 3 раза меньше, чем в июне, и почти в 10 раз меньше, чем в мае.

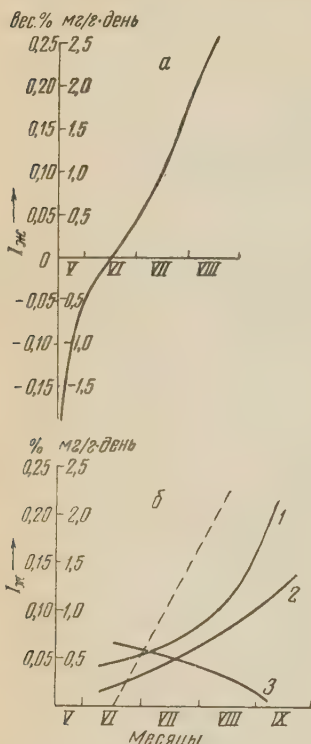


Рис. 1. Интенсивность жиронакопления у хамсы в 1954 г. (а) и в 1955 г. (б). 1 — хамса 75—80 мм, 2 — 85—90 мм, 3 — 95—100 мм. Пунктиром на рис. 1 б для сравнения показаны (угрубленно) данные 1954 г.

Хотя в 1954 г. кормовая база хамсы была крайне плохой ⁽²⁾, она не ухудшалась от начала к концу лета, поэтому у хамсы в нерестовый период 1954 г. наблюдалось значительно более быстрое увеличение интенсивности жиронакопления, чем в тот же период 1955 г. Поскольку интенсивность жиронакопления в июле 1955 г. была значительно ниже, чем в июле 1954 г. (в конце июля 1954 г. $I_{ж}=1,7$ мг/г в день), и в конце июля 1955 г. максимальная $I_{ж}$ у годовиков равна всего лишь 0,8 мг/г, можно утверждать, что обеспеченность кормом хамсы в июле 1955 г. становится худшей, чем в июле 1954 г.

С конца июля 1955 г. интенсивность жиронакопления находится в обратной зависимости от возраста или размеров хамсы.

В 1954 г. в период предмиграционного нагула, к которому хамса приступила в начале августа, содержание жира в теле рыбы резко увеличилось, что было связано со значительным увеличением интенсивности жиронакопления по сравнению с нерестовым периодом (тогда в течение августа $I_{ж}$ увеличилась примерно в 2 раза). В 1955 г. резкое увеличение интенсивности жиронакопления в предмиграционный период имело место лишь у двухлетков (75—80 мм); у трехлетков (85—90 мм) оно не было значительным (за август $I_{ж}$ увеличилась с 0,65 до 1,00 мг/г в день). Что касается четырехлетков (95—100 мм), то у них интенсивность жиронакопления в августе (месяц, в котором обычно происходит накопление основных резервов жира) продолжала уменьшаться, дойдя в начале сентября почти до нуля.

Низкие темпы накопления жира у хамсы в августе — первой половине сентября 1955 г. указывают на исключительно плохую обеспеченность хамсы кормом в это время (гораздо худшую, чем даже в 1954 г.), в отсутствие резкого увеличения этих темпов по сравнению с нерестовым периодом — на то, что обеспеченность хамсы пищей в августе 1955 г. еще более ухудшилась по сравнению с июлем. Действительно, биомасса планктона в августе 1955 г. была вдвое меньше, чем в июле этого же года, и в 6 раз меньше, чем в июле 1954 г. ⁽²⁾.

В связи с тем, что в 1955 г. интенсивность жиронакопления у хамсы большую часть лета находилась в обратной зависимости от возраста рыбы, в течение нерестового периода и первой фазы предмиграционного периода жирность хамсы увеличивается тем сильнее, чем моложе рыба. В результате этого и происходит сближение кривых жирности, и в конце августа — начале сентября жирность хамсы различных возрастных групп оказывается одинаковой ⁽¹⁾. К середине сентября жирность младших возрастных групп становится выше, чем старших: наступает извращение обычной зависимости между возрастом и жирностью хамсы, о котором говорилось в предыдущем сообщении.

Таким образом, интенсивность жиронакопления у хамсы тесно связана с обеспеченностью рыбы кормом и определяет характер возрастной зависимости между возрастом и жирностью рыбы.

Азовско-Черноморский научно-исследовательский
институт морского рыбного хозяйства
и океанографии
Керчь

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Е. Ш у л ь м а н, ДАН, 128, № 2 (1959). ² А. Н. Новожилова, Сборн. аннотаций работ Всесоюз. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океанограф., в. 1, 5 (1958).

Г. Г. ВИНБЕРГ и В. Л. КАЛЕР

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ПЛАНКТОНА РАДИОУГЛЕРОДНЫМ И КИСЛОРОДНЫМ МЕТОДАМИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 VIII 1959)

Данные, характеризующие величину первичной продукции планктона, до последних лет получались преимущественно путем измерения интенсивности фотосинтеза планктона по разности содержания кислорода в светлых и затемненных склянках после экспозиции их в водоеме. В последнее время для той же цели начал применяться (4-7) метод Стеман-Нильсена (10,11), представляющий собой модификацию метода склянок, при которой показателем интенсивности фотосинтеза планктона служит количество фиксированного им за время опыта радиоизотопа углерода (C^{14}). Еще нет полной ясности, равнозначны ли эти методы при всех условиях и с какой из двух находимых кислородным методом величин следует сопоставлять показания радиоуглеродного метода — с валовой (истинный фотосинтез) или с чистой (видимый фотосинтез) продукцией планктона.

Параллельные наблюдения обоими методами были сделаны нами летом 1958 г.* на мезотрофном оз. Нарочь со слабо развитым планктоном и высокой прозрачностью воды, на эвтрофном оз. Баторин при сильном развитии фитопланктона и малой прозрачности воды и на оз. Мястро, занимающем промежуточное положение. Все три связанных между собой озера расположены в северо-западной части Белорусской ССР (26°45' з. д., 54°45' с. ш.) в бассейне р. Неман. Условия наблюдений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Озеро	Продолжительность экспозиции, час.	Содержание бикарб., мг-экв/л	Прозрачность воды по Секки, м	Глубина экспозиц. склянок, м	Число наблюдений	Период наблюдений
Нарочь	48	2,18	5,6	0; 2,5; 5; 10; 15	8	10 VI—27 IX
Мястро	24	2,36	~1	0; 2; 4; 6	10	8 VI— 4 X
Баторин	24	1,96	0,5	1; 2; 4	8	7 VI— 3 X

При измерениях первичной продукции радиоуглеродным методом (10, 11) в склянки объемом 60 мл из заранее приготовленных стерильных ампул добавлялось около 2,5; 12,5 или 23 μCi C^{14} в виде раствора $\text{NaHC}^{14}\text{O}_3$. Начальная фактическая активность внесенного количества C^{14} определялась путем осаждения BaCO_3 , при этом учитывалась кривая

* Сбор и лабораторная обработка материалов данной работы выполнена главным образом Р. В. Ковалевской при участии Г. Галковской и Т. Банкетик.

самопоглощения BaCO_3 , подобно тому, как это делал Стеман-Нильсен. Однако в основе изотопной методики этого автора лежали рекомендации, изложенные в монографии Кальвина с сотр. (8). В этих работах не учитывалось появление максимумов на кривых самопоглощения в области малых толщин препаратов, так как это явление было впервые обнаружено лишь в марте 1950 г. Позднее максимумы, обусловленные саморассеиванием излучения в слое образца были установлены для многих β -излучателей (3).

На рис. 1 показана найденная нами зависимость между толщиной слоя осадка $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ и измеренной активностью. Положение максимума оказалось очень близким к рассчитанному по литературным данным. Если максимум наблюдается при $1/4$ — $1/3$ толщины слоя полупоглощения излучения (3), то, по материалам одних авторов (3, 8), он должен быть выражен при 0,45—0,7, других (1) — при 0,6—0,9 мг/см^2 .

Величина внесенной активности находится путем продолжения кривой, построенной по эмпирическим точкам до пересечения с ординатой. При недостаточном числе точек в начальной части кривой эффект саморассеивания

излучений не заметен, и экстраполяция по кривой приводит к неверным величинам, что показано пунктирной линией на рис. 1. Поэтому метод Стеман-Нильсена, примененный Ю. И. Сорокиным и другими авторами, должен приводить к значениям внесенной радиоактивности, завышенным на 20—25% и более, и к соответственно заниженным величинам продукции.

Наблюдения на оз. Нарочь показали, что при слабо развитом планктоне этого озера не было заметной фиксации C^{14} в темноте, которая была сильно выражена в воде оз. Баторин, содержавшей большое количество планктона (11,8 мг/л беззольного вещества сестона) и бактерий. Здесь в темноте фиксировалось в среднем 0,039 мг С на 1 л в сутки, что соответствует 0,13 мг О_2 на 1 л в сутки. Последняя величина принималась во внимание при расчетах величины фотосинтеза. При наблюдениях на оз. Мястро поправка на темновую фиксацию была принята равной 0,03 мг О_2 на 1 л в сутки. Вносилась также поправка на добавленное вместе с C^{14} количество ионов НСО_3^- .

Стеман-Нильсен (10, 11) предлагает рассчитанные величины ассимиляции С увеличивать на 10%, чтобы учесть влияние дыхания и дискриминации C^{14}O_2 . Однако трудно определить действительную величину ошибки, которая в разных условиях может быть разной. Поэтому, следуя предложению Джитса (9), мы не вносили этой поправки.

При сравнении измерений фотосинтеза, выраженных в количествах ассимилированного С или CO_2 , с измерениями той же величины по количеству выделенного кислорода часто допускают, что дыхательный коэффициент (ДК) равен единице. Но средний состав планктона соответствует $\text{ДК}=0,8$. Поэтому мы пользовались соотношениями между O_2 , С и CO_2 , отвечающими этой величине ДК, а именно: 1 $\text{мг CO}_2 = 0,273 \text{ мг С} = 0,909 \text{ мг О}_2$, или 1 $\text{мг О}_2 = 0,299 \text{ мг С} = 1,098 \text{ мг CO}_2$.

При сравнении данных отдельных наблюдений оба метода показывали большие расхождения, которые были особенно велики при интенсивном

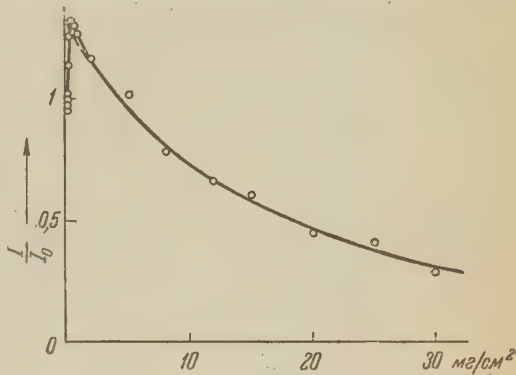


Рис. 1. Кривая самопоглощения $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ в зависимости от толщины слоя

фотосинтезе (более 1 мг O_2 на 1 л в сутки), однако расхождения наблюдались в обе стороны и компенсировались при расчете средних (рис. 2). По средним данным на всех трех озерах и на всех глубинах, измерения, сделанные с помощью радиоуглеродного метода, совпали с валовой первичной продукцией (истинный фотосинтез), полученной кислородным методом. Заметно расходятся только данные для поверхностного слоя оз. Нарочь.

Однако наш материал недостаточен, чтобы считать это различие реальным. Соответствующие средние равны $0,253 \pm 0,042$ и $0,191 \pm 0,036$. Разность

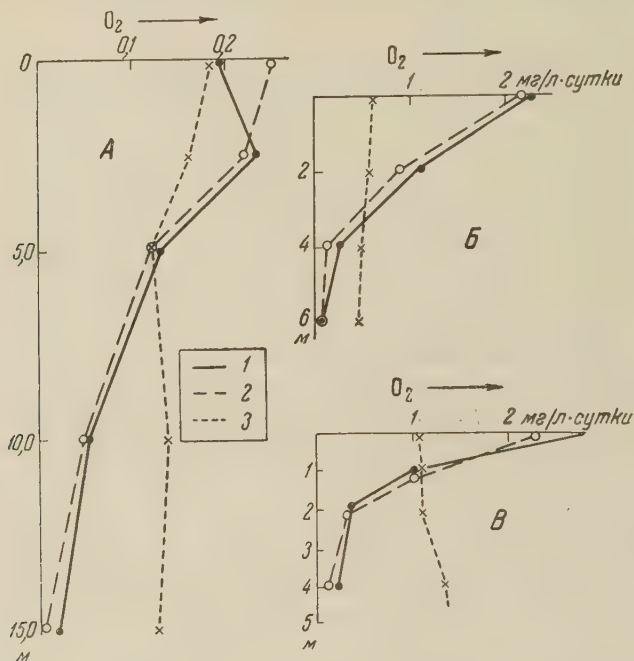


Рис. 2. Средние результаты параллельных измерений интенсивности фотосинтеза планктона на разных глубинах в трех озерах методом склянок в радиоуглеродной (1) и кислородной (2) его модификациях. 3 — скорость потребления кислорода в затемненных склянках. А — оз. Нарочь, Б — оз. Мястро, В — оз. Баторин. На абсциссах — мг O_2 /л·сутки, на ординате глубины в метрах

средних (0,062) лишь немного больше ошибки разности (0,054). Во всех остальных случаях различия данных обоих методов намного меньше, следовательно все они находятся в пределах возможных случайных отклонений.

Результаты наблюдений не оставляют сомнений в том, что по отношению к планктону озер радиоуглеродный метод измерений дает величины, очень близкие к валовой первичной продукции, получаемой кислородным методом. Особенно важно, что это относится как к малопродуктивному планктону оз. Нарочь при двухсуточной экспозиции склянок, так и к высокопродуктивному планктону озер Мястро и Баторин при односуточной экспозиции.

Ю. И. Сорокин (⁷), оценивая результаты своих обширных и интересных наблюдений над первичной продукцией планктона Рыбинского водохранилища, сопоставляет их с нашими данными по чистой продукции планктона высокопродуктивных озер, измеренной кислородным методом и приходит к заключению о высокой продуктивности планктона Рыбинского водохранилища. Если же, что единственно правильно, для сравнения

зять не чистую, а валовую продукцию изученных нами эвтрофных озер которая в 3—4 раза больше чистой, то первичная продукция планктона Рыбинского водохранилища, согласно данным Ю. И. Сорокина, должна быть оценена как низкая, что хорошо соответствует малой прозрачности воды и низкой рыбопродуктивности этого водоема.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
10 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Бочкарев и др., Измерение активности источников бета- и гамма-излучений, Изд. АН СССР, 1953. ² Г. Г. Винберг, Тр. Лимнол. ст. в Косине, 18, 5—24 (1934). ³ И. Б. Кейрим-Маркус, М. А. Львова, В сборн. Исследования в области дозиметрии ионизирующих излучений, Под. ред. К. К. Аглинцева, Изд. АН СССР, 1957, стр. 4. ⁴ С. И. Кузнецов, В сборн. Изотопы в микробиологии, 1955, стр. 126. ⁵ Ю. И. Сорокин, ДАН, 105, 1343 (1955). ⁶ Ю. И. Сорокин, Тр. Всесоюз. гидробиол. общ., 7, 271 (1956). ⁷ Ю. И. Сорокин, Тр. Биол. ст. «Борок», 3, 66 (1958). ⁸ M. Calvin, C. Heidelberger, J. Reid, B. Tolbert, B. Jaukwick, Isotopic carbon, N. Y., 1949. ⁹ H. R. Jitts, Marine Biol. Labor., Cronulla, Rept. № 8 (1958). ¹⁰ E. Steemann-Nielsen, J. Conseil perman. internat. explorat. mer, 18, 117 (1952). ¹¹ E. Steemann-Nielsen, Rapports et procès verb. des réunions du Conseil perman. internat. explorat. mer, 144, 38 (1958).

В. З. БАРАНОВА, Г. А. ДЕБОРИН и академик А. И. ОПАРИН

ВЛИЯНИЕ ДНК НА ЭНЗИМАТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ПАПАИНА И ДЕГИДРАЗЫ ФОСФОГЛИЦЕРИНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Хорошо известна исключительно важная роль нуклеиновых кислот в обмене веществ живых организмов. Поэтому понятно стремление многих исследователей на модельных системах изучить взаимодействие нуклеиновых кислот с другими компонентами живых клеток, и в первую очередь с различными ферментами.

В ряде работ найдено, что нуклеиновые кислоты тормозят действие протеиназ (¹⁻⁵). На белковых препаратах из мышц — альдолазе и эндолазе — показано обратимое торможение их ферментативной активности при взаимодействии с нуклеиновыми кислотами (⁶). Обнаружено при определенных экспериментальных условиях торможение нуклеиновыми кислотами ферментативной активности аргиназы (⁷), сукциндегидразы (⁸) и лизоцима (⁹). Показано, что высокополимерные нуклеиновые кислоты уменьшают скорость процессов восстановления в печени и почках кроликов (¹⁰).

Механизм взаимодействия нуклеиновых кислот с ферментами пока недостаточно ясен. Можно считать, что здесь имеют место явления комплексообразования между определенными группировками при помощи электростатического взаимодействия, водородной связи, а также при посредстве вандерваальсовых сил или ковалентной химической связи. Наличие таких комплексов показано в ряде работ с помощью различных методов исследования (¹¹⁻¹³).

В настоящей работе продолжалось изучение влияния ДНК на ферментативную активность протеолитических ферментов, в качестве представителя которых использовался папаин. В работе использовался кристаллический папаин (коммерческий). Субстратом действия служил казеин, выделенный из коровьего молока. Препарат высокополимерной ДНК был получен из свежезамороженной зубной железы телят путем предварительного выделения ДНК-протеида по Мирскому (¹⁴) с последующей депротеинизацией по Кэрби (¹⁵). Определение кинетики протеолиза проводилось спектрофотометрически по методу Кунитца. Раствор папаина активировался перед каждым опытом цианатом калия. Полная реакционная смесь, состоящая из фермента, субстрата и ДНК, инкубировалась при 37° определенное время, после которого ферментная реакция останавливалась трихлоруксусной кислотой. После 45 мин. стояния при комнатной температуре проводилось центрифугирование и промер поглощения фугата на спектрофотометре СФ-4 при 280 мμ. Аналогично обрабатывались пробы, не содержавшие ДНК.

На рис. 1 представлены результаты опытов, в которых соотношение фермент : субстрат было около 1 : 50, а соотношение ДНК : казеин = 1 : 20. Следует указать, что в опытах с соотношением ДНК : казеин = 1 : 30 ход протеолиза полностью соответствовал представленному на графике.

Данные рис. 1 показывают, что в присутствии ДНК происходит торможение протеолиза казеина папаином. Для выяснения механизма торможения процесса протеолиза в присутствии ДНК проводилось исследование влияния предварительной инкубации с ДНК одного фермента или одного

субстрата, после чего проводилось определение хода протеолиза в полной смеси указанным выше образом. Результаты ряда опытов показали, что предварительная инкубация любого из компонентов системы казеин — папаин дает совершенно одинаковый эффект и, кроме того, величина E ни в одном случае не изменялась по сравнению с пробами, не подвергавшимися предварительной инкубации.

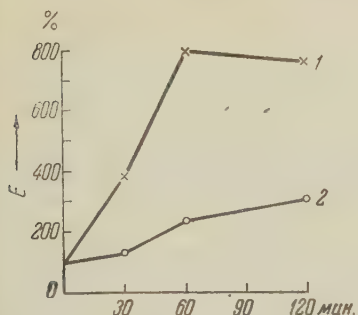


Рис. 1. Ход протеолиза папаином в присутствии ДНК (2). 1 — контроль без ДНК. Величина экстинкции в процентах к таковой при нулевом времени протеолиза

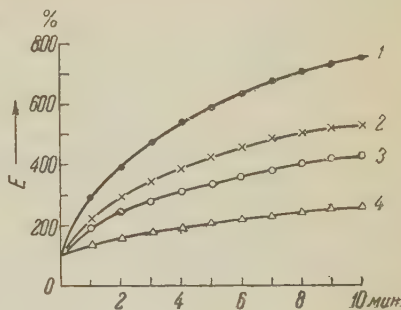


Рис. 2. Влияние ДНК на энзиматическое действие ФГАД. 1 — контроль, 2 — 0,079 мг ДНК, 3 — 0,158 мг ДНК, 4 — 0,237 мг ДНК. Величина экстинкции (при 340 м μ) выражена в процентах к таковой при нулевом времени ферментной реакции

Таким образом, при протеолизе казеина папаином наблюдается такая же картина торможения в присутствии ДНК, как и при протеолизе белков трипсином (^{4, 5}).

Представляет интерес изучить влияние ДНК на действие ферментов другого типа. Мы избрали в качестве такого примера дегидразу фосфоглицеринового альдегида (ФГАД). Выделение ФГАД в кристаллическом виде и изучение ее свойств проводится в настоящее время рядом исследователей (¹⁶⁻¹⁸). Недавно было установлено, что образование комплексов ФГАД со стеролами влияет на энзиматическое действие ФГАД (¹⁹).

Фермент ФГАД для проведения наших опытов был выделен из мышц кролика. Препарат был перекристаллизован 4 раза и хранился в холодильнике в растворе сульфата аммония (0,8 насыщения).

Энзиматическая активность ФГАД измерялась спектрофотометрически по методу Варбурга, в модификации Сабольчи и Элоди (¹⁸) в присутствии гексозодифосфата и альдолазы. Параллельно определялась кинетика действия ФГАД и без ДНК и в присутствии ДНК. Ферментная реакция проводилась в глициновом буфере, в котором, как было ранее обнаружено (²⁰) фермент наиболее активен.

Состав реакционной смеси

Контроль (в мл)	
Арсенат натрия	0,03 М 0,1
Фруктозодифосфат	0,1 М 0,1
ДПН	0,4% 0,1
Альдолаза	0,1% 0,1
Глициновый буфер (рН 8,3)	2,5
Измерение нулевой точки	
затем — добавление ФГАД 0,1	

Опыт (в мл)	
Арсенат натрия	0,03 М 0,1
Фруктозодифосфат	0,1 М 0,1
ДПН	0,4% 0,1
Альдолаза	0,1% 0,1
Глициновый буфер (рН 8,3)	2,4 *
Через 10 мин. добавление ДНК ** 0,1	
Измерение нулевой точки	
затем — добавление ФГАД 0,1	

* В тех опытах, когда добавлялось больше, чем 0,1 мл ДНК, соответственно уменьшалось число добавленных миллилитров глицинового буфера.

** ДНК добавлялась к реакционной смеси через определенный интервал времени по той причине, что она тормозит действие альдолазы (⁶). Альдолазная реакция является в данном случае необходимой ступенью, поставляя фосфоглицериновый альдегид для последующего действия ФГАД.

На рис. 2 графически представлены результаты одного из характерных опытов. На основании полученных данных можно считать, что присутствие ДНК вызывает торможение энзиматического действия ФГАД, причем имеется определенная зависимость величины этого торможения от добавленного количества ДНК. Нужно отметить, что в опыте при добавлении 1,55 мг ДНК происходила полная остановка ферментной реакции.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
20 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Slavik, R. Smetana, Chem. Listy, 47, 253 (1953). ² Ф. Шорм, М. Грубешова, Сborn. чехословацк. работ, 20, 531 (1955). ³ F. Šorm, M. Grubeshova, Chem. Listy, 49, 115 (1955). ⁴ А. И. Опарин, Г. А. Деборин и др., ДАН, 116, № 2, 270 (1957). ⁵ А. И. Опарин, Г. А. Деборин и др., Croat. chem. Acta, 29, 229 (1957). ⁶ О. П. Чепинога, И. О. Павловский, Укр. биох. журн., 28, 308 (1956). ⁷ S. Moss, Science, 115, 69 (1952). ⁸ C. A. Zittle, J. Biol. Chem., 162, 287 (1946). ⁹ R. C. Scarnes, D. Watson, J. Bacteriol., 70, 110 (1955). ¹⁰ О. П. Чепинога, Укр. биох. журн., 30, 333 (1958). ¹¹ H. Yamane, J. Physiol. Soc. Japan, 17, 555 (1955). ¹² R. Nath, M. Cohly et al., J. Ind. Inst. Sci. 37, 163 (1955). ¹³ E. Geiduschek, P. Doty, Bioch. et Biophys. Acta, 9, 609 (1952). ¹⁴ A. E. Mirsky, A. W. Pollister, J. Gen. Physiol., 30, 117 (1946). ¹⁵ K. S. Kirby, Biochem. J., 66, 495 (1957). ¹⁶ Э. Сорени, П. Элоди, Укр. биох. журн., 22, 127 (1954). ¹⁷ P. Elodi, Acta physiol. Hung., 13, 199 (1958). ¹⁸ G. Szabolcsi, P. Elodi, Acta physiol. Hung. 13, 213 (1958). ¹⁹ Г. А. Деборин, В. П. Иванова и др., Acta phys. Hung. (1960). ²⁰ С. Е. Северин, Н. К. Наградова, ДАН, 121, 519 (1958).

Член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ и Е. А. НЕЙФАХ

ПОДАВЛЕНИЕ ГЛИКОЛИЗА В РАКОВЫХ КЛЕТКАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПРОПИЛГАЛЛАТА

Участие свободных радикалов в реакциях клеточного метаболизма открывает новую область применения нетоксичных ингибиторов радикальных процессов ⁽¹⁾.

Появляется возможность подбора ингибиторов, обладающих способностью подавлять активность свободнорадикальных процессов, имеющих место при окислительно-восстановительных реакциях в раковых клетках.

Цитохимические исследования, проведенные в нашей лаборатории, показали, что при определенных концентрациях пропилгаллат избирательно подавляет в опухолевых клетках активность сукциндегидразы и цитохром-оксидазы ⁽²⁾.

Весьма важным было установить характер влияния пропилгаллата (один из представителей ингибиторов свободнорадикальных процессов) на процессы гликолиза в опухолевых клетках. Гликолиз, как известно, является при опухолевом росте существенным источником энергии.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено, что образование свободных радикалов является характерной чертой энзиматического транспорта электронов ^(3, 4). Тем самым становится весьма вероятным предположение о возможности подавления процессов гликолиза в раковых клетках в результате воздействия ингибитора радикальных реакций. Опыты, проведенные методом ЭПР, установили, что обработка клеток асцитного рака Эрлиха пропилгаллатом приводит к значительному уменьшению количества свободных радикалов в этих клетках ⁽⁵⁾.

На серии флавиновых, пиридинуклеотидных и некоторых других окислительно-восстановительных энзиматических систем показано ^(3, 4), что во всех случаях наблюдаемые сигналы ЭПР однозначно связаны со свободными радикалами, образующимися только во время протекания этих энзиматических реакций. Спектры ЭПР, например, появлялись у лактико-, алкоголь- и Д-глицероальдегид-3-фосфатдегидраз только при наличии «полной» системы, состоящей из энзима и соответствующих субстрата и коэнзима. Активность же альдолазы, которая не участвует в промежуточном транспорте электронов, никогда не сопровождалась появлением свободных радикалов. Из приведенных работ, в частности, следует, что гликолитический цикл имеет свободнорадикальный механизм, и, по-видимому, только в местах окисления и восстановления ДПН.

В настоящей работе показан четкий эффект подавления процессов гликолиза в раковых клетках ингибитором свободнорадикальных реакций, причем при низких концентрациях ингибитора (пропилгаллата) его действие в значительной степени становится избирательным.

Влияние пропилгаллата и его синергистов на аэробный и анаэробный гликолиз изучалось *in vitro* в клетках мышинной асцитной карциномы Эрлиха и асцитной гепатомы крыс при различных рН. Для сравнения при тех же условиях изучался анаэробный гликолиз в гомогенатах нормальной ткани (печень крысы), хотя, как известно, гликолитический процесс как

источник богатых энергией соединений имеет различный удельный вес для нормальных и опухолевых тканей.

Пропилгаллат (ПГ) тормозит как аэробный, так и анаэробный гликолиз раковых тканей, причем подавление анаэробного гликолиза выражено более резко. Некоторые условия опыта ($pH < 7$, добавки цитрата — синергиста антиокислителей) усиливают этот эффект. Влияние ПГ на анаэробный гликолиз гомогената печени крысы относительно слабее, чем на гликолиз асцитной гепатомы крысы.

В опытах использовались асцитные клетки, полученные на 6—9 день после перевивки опухоли. Форменные элементы крови из асцитной жидкости удалялись двукратным слабым центрифугированием и промыванием на холоду по Мак Ки (⁶). Асцитные клетки ($2,1 \cdot 10^7$ на 4 мл пробы) инкубировались по Варбургу (⁷) в смеси, состоящей из 80% кребс-рингер-фосфатного буфера с соответствующим pH (6,8—7,4) и 20% гомологичной асцитной плазмы, ранее отделенной от раковых клеток центрифугирова-

Таблица 1

Подавление пропилгаллатом гликолиза раковых и нормальных тканей при различных условиях опыта

Ткань	Конечн. концентр. ПГ, М	Анаэробные условия			Аэробные условия		
		pH 7,4	pH 7,0	pH 6,8	pH 7,4	pH 7,0	pH 6,8
Асцитная карцинома Эрлиха мышей	0	<u>6250</u>	<u>5421</u>	<u>4740</u>	<u>5911</u>	<u>5036</u>	<u>4295</u>
		28,8	37,7	44,9	12,7	23,4	38,7
	$5 \cdot 10^{-5}$	<u>4450</u>	<u>3387</u>	<u>2612</u>	<u>5160</u>	<u>3858</u>	<u>2633</u>
		57,3	69,3	84,7	44,5	56,6	65,9
	$5 \cdot 10^{-4}$	<u>2669</u>	<u>1664</u>	<u>725</u>	<u>3281</u>	<u>2186</u>	<u>1465</u>
		57,7	69,9	85,5	45,3	57,6	66,8
Асцитная гепатома крыс	0	<u>5885</u>	<u>5101</u>	<u>4466</u>	<u>5585</u>	<u>4972</u>	<u>4188</u>
		24,5	36,8	52,3	18,1	29,7	37,5
	$5 \cdot 10^{-5}$	<u>4443</u>	<u>3224</u>	<u>2130</u>	<u>4574</u>	<u>3495</u>	<u>2618</u>
		59,7	66,5	83,6	52,3	61,3	68,1
	$5 \cdot 10^{-4}$	<u>2372</u>	<u>1709</u>	<u>732</u>	<u>2664</u>	<u>1924</u>	<u>1336</u>
		60,2	67,2	84,3	53,9	61,9	69,8
Печень крысы (гомогенат)	0	<u>347</u>	<u>281</u>	<u>224</u>	—	—	—
		3,8	5,1	7,2	—	—	—
	$5 \cdot 10^{-5}$	<u>334</u>	<u>267</u>	<u>208</u>	—	—	—
		17,9	26,6	40,4	—	—	—
	$1 \cdot 10^{-4}$	<u>285</u>	<u>205</u>	<u>134</u>	—	—	—
		23,3	37,4	49,5	—	—	—
	$5 \cdot 10^{-4}$	<u>266</u>	<u>176</u>	<u>113</u>	—	—	—
		49,3	57,5	62,3	—	—	—
	$1 \cdot 10^{-3}$	<u>176</u>	<u>119</u>	<u>84</u>	—	—	—
		50,3	58,9	62,8	—	—	—
	$5 \cdot 10^{-3}$	<u>172</u>	<u>116</u>	<u>83</u>	—	—	—
		17,2	11,6	8,3	—	—	—

Примечания. I. Условия: кребс-рингер-фосфатный буфер, глюкоза 10^{-3} М, инкубация 60 мин. при $37,5^\circ$. Конечная концентрация ТХУ 3%. В анаэробных условиях воздух замещен аргонном, в аэробных условиях опыт проходил на воздухе. II. Здесь и в табл. 2 цифра над чертой указывает на степень (в процентах) подавления гликолиза, если за 100% принято количество образовавшегося лактата в контроле при соответствующем pH . Цифра под чертой показывает абсолютные количества лактата, образовавшегося за время инкубации в микрограммах на 1 мг сухого веса ткани.

нием и инактивированной нагреванием при 57° в течение 10 мин. В каждой пробе была оптимальная конечная концентрация глюкозы (10^{-3} М). Инкубация проводилась в пробирках Тунберга на аппарате Варбурга, причем концентрация клеток (или гомогената) и другие условия подбирались так, чтобы количества образующегося лактата были пропорциональны времени инкубации и рН не снижалась более чем на 0,1. Об интенсивности гликолиза судили по накоплению за время инкубации молочной кислоты, определяемой по Баркеру и Самерсону в модификации Маркуса⁽⁸⁾. Каждый опыт состоял из трех серий проб: опытных, где шла инкубация с изучаемыми веществами; контрольных, к которым изучаемые вещества (ПГ, лимонная или бензойная кислота) добавлялись только после инкубации и остановки ферментативных процессов; «слепых», в которых ферментативные процессы останавливались непосредственно перед инкубацией. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 следует, что конечная концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ М ПГ наиболее сильно подавляет как анаэробный, так и аэробный гликолиз в клетках изучаемых асцитных опухолей, причем дальнейшее увеличение концентрации ПГ ведет лишь к незначительному увеличению подавления гликолиза. Та же концентрация ПГ ($5 \cdot 10^{-4}$ М) подавляет гликолиз в нормальных тканях в 2—3 раза слабее. Различная чувствительность опухолевых и нормальных клеток к ПГ особенно резко сказывается при малых концентрациях ингибитора. Так, ПГ в концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М подавляет анаэробный гликолиз в нормальной печени на 7,2%, а в гепатоме — на 52,3% (табл. 1). Максимальное подавление гликолиза гомогената печени крысы наблюдается лишь при увеличении конечной концентрации ПГ в 2 раза ($1 \cdot 10^{-3}$ М) относительно той, которая необходима для максимального подавления гликолиза в опухолевых клетках. Однако это подавление в нормальных тканях всегда выражено слабее, чем в опухолевых.

Из табл. 1 также видно, что относительное подавление гликолиза увеличивается для всех изучаемых тканей с закислением среды. Это объясняется тем, что в щелочной среде ПГ сам частично окисляется, становясь менее эффективным как ингибитор свободных радикалов. Имеется указание на снижение антиокислительной активности ПГ в щелочной среде⁽⁹⁾.

Для подтверждения специфичности действия ПГ как ингибитора радикальных реакций ферментативных процессов были поставлены следующие опыты. Вместо ПГ добавлялись эквимолекулярные концентрации бензойной кислоты. Бензойная кислота, являясь аналогом галловой кислоты — такого же сильного антиокислителя, как и ее пропиловый эфир, — лишена трех гидроксильных групп в положениях 3, 4, 5, которым галловая кислота и ПГ обязаны своим антиокислительным действием⁽¹⁰⁾. Оказалось, что бензойная кислота почти не влияет на анаэробный гликолиз в клетках асцитной карциномы Эрлиха (см. табл. 2).

Вместе с тем, добавление лимонной кислоты, которая является синергистом ПГ и других фенольных антиокислителей, привело к противоположным результатам: цитрат значительно усиливал действие ПГ при рН 6,8.

Связывание свободных радикалов пропилгаллатом продемонстрировано специальными модельными опытами на установке ЭПР. В кюветы спектро-

Таблица 2

Синергическое действие цитрата на ингибирование пропилгаллатом гликолиза клеток асцитной карциномы Эрлиха мышей в анаэробных условиях

Добавляемые вещества	рН 7,4	рН 7,0	рН 6,8
Контроль	6250	5421	4740
$5 \cdot 10^{-4}$ М бензойной кислоты	1,5	0,9	2,1
	6156	5372	4640
$5 \cdot 10^{-4}$ М ПГ	57,3	69,3	84,7
	2669	1664	725
$5 \cdot 10^{-4}$ М ПГ и $1,1 \cdot 10^{-4}$ М лимонной кислоты	74,7	88,3	96,7
	1581	634	156
$1,1 \cdot 10^{-4}$ М лимонной кислоты	3,9	3,5	2,8
	6006	5231	4607

Примечание. Условия опыта те же, что в табл. 1. Растворы изучаемых веществ перед добавлением к пробам доводились до соответствующего рН.

метра помещались последовательно водные растворы гидрохинона ($2 \cdot 10^{-2}$ М) и ПГ ($5 \cdot 10^{-4}$ М) при рН 5. При этом никаких сигналов не обнаруживалось. Затем оба раствора защелачивались до рН 9, после чего первый раствор давал ярко выраженный спектр ЭПР в виде синглета, свидетельствующий о появлении свободных радикалов. Это было вызвано тем, что в щелочной среде гидрохинон, окисляясь в *n*-бензохинон, образовывал устойчивое равновесие с промежуточным продуктом окисления — семихиноном, свободным радикалом, обладающим парамагнитными свойствами. Добавление одной капли раствора ПГ с тем же рН тотчас же полностью снимало сигналы ЭПР*.

Результаты опытов по влиянию пропилгаллата на гликолиз в различных условиях (усиление действия ПГ от закисления среды, синергическое влияние цитрата и отсутствие ингибирования гликолиза бензоатом) свидетельствуют о том, что пропилгаллат специфически действует на гликолитический цикл как ингибитор свободнорадикальных процессов.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. П. Липчиной за большую помощь в работе.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
12 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина, ДАН, **121**, 141 (1958). ² Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина и др., ДАН, **124**, 1157 (1959). ³ A. Ehrenberg, G. Ludwig, Science, **127**, № 3307, 1177 (1958). ⁴ B. Commoner et al., Proc. Nat. Acad. USA, **44**, № 11 (1958). ⁵ Н. М. Эмануэль, Т. Э. Липатова, ДАН, **130**, № 1 (1960). ⁶ R. McKee et al., Cancer Res., **13**, 537 (1953). ⁷ O. Z. Waburg, Naturforsch., **12 B**, 115 (1957). ⁸ R. Marcus, Arch. Biochem., **29**, № 1 (1950). ⁹ Б. Я. Голант, И. А. Петров, Повышение стойкости жиров и жиросодержащих продуктов, М., 1958. ¹⁰ Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **27**, 365 (1958).

* Снятие спектров ЭПР проводил Шэн Пэй-гэнь

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Т. Ф. АНДРЕЕВА, А. В. БОНДАРЕНКО, Г. Ф. КОРЖЕВА и Г. Н. НИКУЛИНА

**ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ОБРАЗОВАНИЕ АЗОТИСТЫХ ПРОДУКТОВ
В ЗЕЛЕННЫХ ЛИСТЬЯХ И ЛИСТЬЯХ, ЛИШЕННЫХ ХЛОРОФИЛЛА**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 VIII 1959)

В настоящее время не вызывает сомнения факт образования аминокислот и белка в зеленом листе в процессе фотосинтеза (¹⁻¹⁰). Установлено также, что количество образующихся аминокислот и белков меняется в зависимости от типа растений и условий осуществления фотосинтеза (¹¹⁻¹⁵).

Синтез азотистых продуктов, согласно общей схеме процесса фотосинтеза, предложенной А. А. Ничипоровичем (¹⁶), осуществляется за счет превращения ранних, промежуточных, продуктов фотосинтеза. При этом скорость и направленность процесса зависят от соотношения восстановительных и окислительных реакций при фотосинтезе. Усиление последних приводит к большему накоплению аминокислот и белков.

Вместе с тем известно, что синтез аминокислот и белков происходит не только на свету, но и в темноте за счет превращения углеводов, являющихся источником углеродистых цепочек при синтезе азотистых веществ.

В связи с этим ряд авторов считают, что наблюдаемое влияние света на превращения азотистых веществ листа не связано с фотосинтезом, а объясняется косвенным влиянием света на проницаемость клеточных мембран и на поступление веществ (¹⁷).

Однако, на основании всего вышеизложенного, вряд ли только этим можно объяснить действие света на синтез азотистых соединений листа.

На свету создаются углеродистые цепочки, являющиеся основой для синтеза азотистых продуктов, восстанавливаются нитраты, образуются богатые энергией фосфаты, осуществляется, возможно, ряд вторичных фотохимических реакций, необходимых для синтеза азотистых веществ. Весь фактический материал указывает, таким образом, на большую сложность вопроса синтеза азотистых продуктов в зеленом листе. Значение света для этого процесса еще недостаточно изучено.

В настоящей работе изучалось влияние света на образование азотистых веществ у фотосинтезирующих листьев и у листьев в отсутствие фотосинтеза (этиолированные листья, белые участки листьев пестролистных растений). Эти данные, как нам кажется, могли бы быть полезны для понимания путей образования азотистых продуктов в листе.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовались пестролистные растения плюща, комнатного клена, этиолированные и зеленые проростки кукурузы, растения фасоли, махорки и подсолнечника.

Азотистый обмен листа характеризовался поступлением тяжелого азота N¹⁵ в состав белка и во фракцию растворимого органического азота.

Тяжелый азот вводился в листья растений либо непосредственно путем погружения листа в раствор, содержащий N¹⁵, либо через корневую систему растений.

Далее опытные растения, их листья или выскочки из листьев экспонировались на свету и в темноте в замкнутых камерах, при содержании углекислоты 5% и освещении 8—12 тыс. лк. В ряде опытов экспонирование растений велось при солнечном освещении.

После опыта листья растирались; белок осаждался нагреванием, после подкисления суспензии соляной кислотой, и отфильтровывался. Фильтрат, после удаления аммиака, служил для определения растворимого органического азота.

Выделенные фракции анализировались на содержание тяжелого азота N^{15} на масс-спектрометре.

В табл. 1 приводятся данные, показывающие поступление тяжелого азота N^{15} на свету и в темноте в белок и фракцию растворимого органического азота для зеленых и белых участков листа пестролистного плюща и для белых листьев комнатного пестролистного клена.

Азот N^{15} давался листьям через черешок листа (погружением его на 2 часа в 1% раствор $(N^{15}H_4)_2SO_4$) в темноте. После этого листья экспонировались на свету и в темноте в течение 2—4 час. Во время экспозиции листья находились на том же растворе, содержащем N^{15} .

Таблица 1

Содержание N^{15} в белке и во фракции растворимого органического азота у белых и зеленых участков листа плюща и клена после экспозиции на свету и в темноте (в атомных процентах избытка N^{15})

Исследуемая фракция	Условия освещения	Плющ. (экспонир. 4 часа)		Клен (экспонир. 2,5 часа)
		белые листья	зеленые листья	белые листья
Белок	Свет	0,0475	0,0494	0,2499
	Темнота	0,1007	0,0152	0,2018
Растворимый органич. азот	Свет	0,3268	0,5016	0,2204
	Темнота	0,4028	—	0,1726

Как видно, поступление N^{15} в белок и фракцию растворимого органического азота не усиливается на свету у листьев плюща, лишенных хлорофилла.

У белых листьев комнатного пестролистного клена (табл. 1) содержание тяжелого азота, поступившего в листья на свету, несколько больше, чем в темноте.

Таблица 2

Содержание N^{15} в белке и во фракции растворимого органического азота у листьев зеленой и этиолированной кукурузы при экспонировании на свету и в темноте (в атомных процентах избытка N^{15})

Исследуемая фракция	Условия освещения	Зеленая кукуруза			Этиолированная кукуруза				
		конт-роль	2 часа	5 час.	конт-роль	1-й опыт		2-й опыт	
						2 часа	3,5 часа	2 часа	4,5 часа
Белок	Свет	0,1140	0,1862	0,1520	0,000	0,0684	0,0608	0,0380	0,0798
	Темнота		0,1140	0,1520		0,0266	0,0380	0,1026	0,0608
Растворимый органич. азот	Свет	1,6188	1,5770	1,6188	0,2641	0,2375	0,1900	—	—
	Темнота		1,7360	1,5770		0,1254	0,1368	—	—

Аналогичный опыт был проведен с этиолированными и зелеными проростками кукурузы.

Растения выращивались в грядке. Для получения этиолированных проростков часть растений закрывалась от света деревянным ящиком. Перед опытом корневая система проростков отмывалась от почвы, и проростки погружались корнями в раствор, содержащий N^{15} , на 12 час. в темноте (контрольные растения). Затем проводилась экспозиция этих растений в камерах на свету и в темноте в течение 2—5 час. (корневая система во время экспозиции находилась на растворе с N^{15}).

Как видно из табл. 2, скорость образования азотистых продуктов у этиолированных проростков одинакова на свету и в темноте или же свет несколько усиливает процесс.

Некоторое положительное влияние света на усвоение азота, наблюдавшееся в данном опыте, а также в опыте с комнатным пестролистным клеом, связано, как будет показано ниже, с усиленным поступлением азота при освещении.

У зеленых листьев плюща (табл. 1) и у проростков кукурузы (табл. 2) свет усиливал синтез азотистых продуктов. При работе с высечками из листьев махорки и подсолнечника, плавающими на растворе, содержащем N^{15} , мы также всегда наблюдали повышенное поступление N^{15} в белок листа на свету (табл. 3).

Таблица 3

Содержание N^{15} в белке листа подсолнечника и табака после экспозиции высечек из листьев на свету и в темноте (в атомных процентах избытка N^{15})

Условия освещения	Подсолнечник			Табак		
	оп. № 1	оп. № 2	оп. № 3	оп. № 1	оп. № 2	оп. № 3
Свет	0,3610	0,2394	0,1330	0,4180	0,2014	0,2356
Темнота	0,2014	0,1824	0,1064	0,2698	0,0950	0,1444

Однако разграничить влияние света на поступление веществ от его возможного влияния на другие процессы при такой постановке опыта было невозможно. Поэтому для проверки нашего предположения о косвенном влиянии света на образование азотистых веществ был проведен опыт, в котором устранялось влияние света на поступление веществ, исходных для синтеза белка и аминокислот. Тяжелый азот N^{15} , а в некоторых вариантах опыта и 3% глюкозы, давались зеленым и этиолированным проросткам предварительно в темноте в течение 14 час., через корневую систему. Затем во время экспозиции растения находились на дистиллированной воде.

Таблица 4

Содержание N^{15} в белках зеленых и этиолированных листьев кукурузы при экспонировании на свету и в темноте (в атомных процентах избытка N^{15})

При такой постановке опыта не наблюдалось влияния света на синтез белка у этиолированной кукурузы, оно отсутствовало также и у зеленой кукурузы, при предварительной даче проросткам глюкозы (табл. 4). У зеленых проростков без подкормки глюкозой благоприятное действие света на синтез белка сохранялось.

Таким образом, мы видим, что у листьев, лишенных хлорофилла (этиолированные проростки, белые листья пестролистных растений), действие света на образование белка связано с его влиянием на поступление веществ, исходных для синтеза азотистых продуктов.

У зеленого листа действие света на образование белка не ограничивается его влиянием на поступление веществ, необходимых для синтеза. Свет и при устранении такого косвенного влияния оказывает благоприятное действие на синтез белка, что говорит о зависимости этого процесса от фотосинтеза.*

Однако, как было показано в предыдущей работе (¹⁸), участие фотосинтеза в синтезе азотистых продуктов навсегда приводит к увеличению

Условия освещения	Зеленая кукуруза		Этиолиров. кукуруза с глюкозой
	без глюко- зы	с глю- козой	
Свет, 2 часа	0,2888	0,3534	0,2584
Темн., 2 часа	0,2432	0,3686	0,2888
Свет, 5,5 час.	0,2926	0,3952	0,3686
Темн., 5,5 час.	0,2318	0,3952	0,3762

количества образовавшегося белка и усилению скорости его обновления, по сравнению с темнотой.

В связи с этим представляло интерес изучить образование белка в листе в различные периоды вегетации растения.

Исследование проводилось на листьях, не отделенных от растения, азот N^{15} вводился непосредственно в листья путем погружения их в раствор с N^{15} на 2 часа в темноте, после чего растения выставлялись на солнечный свет на 4 часа; на листья темнового варианта во время экспозиции надевали черные мешочки.

Мы видим (табл. 5), что во время цветения при энергичном синтезе белка влияние света наиболее значительно, в более ранний период вегетации оно несколько слабее и совсем не обнаруживается после цветения при слабой скорости образования белка. Интересно упомянуть в этой связи, что и поступление C^{14} , усвоенного в процессе фотосинтеза, в белки листа также максимально во время цветения, несколько ниже у молодых растений и значительно меньше в период после цветения растений (15).

Таблица 5

Содержание N^{15} в белках листьев фасоли в разные фазы развития растения при экспонировании листьев на свету и в темноте (в атомных процентах избытка N^{15})

Условия освещения	Вегетативная фаза	Цветение	После цветения
Свет	0,2299	0,8883	0,0977
Темнота	0,0959	0,1549	0,0977

Эти результаты говорят о том, что образование белка, участие в нем процесса фотосинтеза определяются физиологическим состоянием растений, и прежде всего потребностью листа и всего растения в белке в данный период его жизни.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Благоприятное действие света на синтез азотистых веществ у листьев, лишенных хлорофилла (этиолированные листья, белые участки листьев пестролистных растений), обуславливается влиянием света на поступление веществ, необходимых для образования азотистых продуктов.

2. У зеленого листа положительное действие света на синтез белка объясняется не только его действием на поступление веществ, исходных для образования белка, но также участием фотосинтеза в этом процессе.

3. В зависимости от физиологического состояния растения влияние света на скорость синтеза белка листа может быть различно.

Наиболее значительный количественный эффект действия света наблюдается в период усиленного синтеза белка в листьях (во время цветения, в молодом возрасте растения).

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
12 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Stepke, A. A. Benson, M. Calvin, Science, **108**, 304 (1948).
- ² L. P. Vernon, S. Aronoff, Arch. Bioch., **29**, № 1, 179 (1950). ³ Л. А. Незго-
ворова, ДАН, **85**, № 6, 1387 (1952). ⁴ Н. П. Воскресенская, ДАН, **93**,
№ 5, 911 (1953). ⁵ D. M. Rasussen, S. Aronoff, Arch. Bioch. and Biophys.,
51, 1, 68 (1954). ⁶ Т. Ф. Андреева, Е. Г. Плышевская, ДАН, **87**, № 2,
301 (1952). ⁷ Т. Ф. Андреева, ДАН, **102**, № 1, 165 (1955). ⁸ Л. А. Незго-
ворова, Физиол. раст., **3**, в. 6, 497 (1956). ⁹ S. P. Sen, A. C. Leopold, Plant
Physiol., **31**, № 5, 323 (1956). ¹⁰ L. Fowden, J. A. Webb, Ann. Bot., **22**, № 85,
73 (1958). ¹¹ L. Norris, R. E. Norris, M. Calvin, J. Exp. Bot., **6**, 16, 64
(1955). ¹² А. А. Ничипорович, Докл., представленные СССР на международ-
ную конф. по мирному использованию атомной энергии, М., 1955, стр. 1. ¹³ О. В. За-
ленский, Сессия Акад. наук СССР по мирному использованию атомной энергии 1—
5 июля, 1955, стр. 198. ¹⁴ G. E. Fogg, Ann. Bot., **20**, № 78, 265 (1956). ¹⁵ Т. Ф. Анд-
реева, Э. Я. Нальборчик, ДАН, **114**, № 3, 662 (1957). ¹⁶ A. A. Nichi-
porovich, T. F. Andreyeva, et al., Proceedings Inter. Conf. Radioisotopes in
Scientific Research, Paris, 1957. ¹⁷ В. А. Чесноков, Проблемы фотосинтеза, Докл.
на 2-й Всесоюз. конф. по фотосинтезу, **1**, 1959. ¹⁸ Т. Ф. Андреева, Проблемы
фотосинтеза, Докл. на 2-й Всесоюз. конф. по фотосинтезу, **1**, 1959.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. И. МИНИНА

**К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РОЛИ МОЛИБДЕНА
В РАСТЕНИЯХ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 12 VIII 1959)

Современные данные об участии молибдена в обмене веществ растительного организма не позволяют с полной ясностью представить роль этого элемента в жизни растений. В настоящее время известны лишь некоторые условия, при которых течение физиологических процессов зависит от наличия молибдена. Установлено, что фиксация азота свободноживущими аэробами и анаэробами типа азотобактера и клубенькового азотобактера также клубеньковыми бактериями может протекать в присутствии молибдена. Исследования Бортельса⁽¹⁴⁾ ясно показали необходимость молибдена для нормального роста и фиксации азота азотобактером. Матуашвили⁽⁸⁾ установил, что молибден является необходимым элементом для нормальной жизнедеятельности азотобактера (*Azotobacter chroococcum*) и усиливает азотфиксацию на 600—700% по сравнению с контролем.

М. В. Федоров⁽⁹⁾ считает, что молибден активизирует процесс фиксации азота. Положительное действие молибдена на развитие клубеньков на корнях бобовых культур отмечено многими советскими и зарубежными исследователями^(6, 4, 1, 13).

Однако роль молибдена не ограничивается участием его в процессе фиксации атмосферного азота микроорганизмами. Молибден необходим для жизнедеятельности и небобовых растений. Велико его значение для самого начального процесса в ходе обмена азотистых веществ в растениях — восстановлении нитратов^(24, 23, 16, 21). Никольс и Назон⁽¹⁷⁾ впервые установили, что молибден является одним из активных начал нитратредуктазы — фермента, необходимого для восстановления нитратов в аммиак, используемый растениями для синтеза аминокислот и белков.

Под влиянием молибдена увеличивается процентное содержание в растениях как белкового, так и небелкового азота. Увеличение содержания азота под влиянием молибдена отмечалось как в полевых условиях на бобовых культурах^(2, 4, 10) и др.), так и в условиях вегетационных опытов в водных и песчаных культурах на растениях клевера, томатов, цветной капусты^(6, 12). В работах ряда исследователей^(5, 11) и др.) отмечено, что недостаток молибдена ведет к снижению содержания аскорбиновой кислоты в растениях.

Дагис⁽⁵⁾ показал влияние молибдена на повышение активности аскорбиноксидазы — фермента, осуществляющего превращение аскорбиновой кислоты в дегидроаскорбиновую.

Спенсер⁽²²⁾ доказал более высокую активность фосфатаз в растениях томата при недостатке молибдена, связанную с большей интенсивностью дыхания по сравнению с нормальными растениями. Недостаток молибдена вызывает бесполезную трату энергии. Наличие такого влияния молибдена в некоторой степени подтверждается данными Чернавиной⁽¹⁰⁾ и Поссин-ма⁽¹⁸⁾, установивших, что внесение молибдена под нуждающиеся в нем растения томатов, клевера и люцерны увеличивало содержание органического фосфора за счет неорганического.

В течение трех лет (1956—1958 гг.) нами проводились опыты по выяснению влияния молибдена на физиологические процессы, протекающие

в растениях. В противоположность работам Хьюитта и других зарубежных исследователей, которые проводили работы с молибденом в водных культурах, тщательно очищая при анализах воду, вносимые соли и стекло от следов молибдена, мы проводили опыты с молибденом на почвах, обладающих способностью к сильному поглощению молибдена. На этих почвах все следы молибдена, содержащиеся в виде незначительной примеси в реактивах и посуде, переходят в недоступное для растений состояние, и таким образом отпадает необходимость в очистке реактивов от следов молибдена.

Почва, на которой проводились опыты, подзолистая, кислая, тяжело-суглинистая, резко отзываящаяся в полевых условиях на молибден (рН 4,2, содержание подвижного алюминия 4,3 мг на 100 г почвы).

Опыты проводились с культурой салата сорта Берлинский.

В 1956 г. был поставлен опыт с целью выяснения влияния молибдена на рост и развитие салата при различных формах азотного питания (аммиачного и нитратного). Аммиачным фоном служил сернокислый аммоний, нитратным — азотнокислый кальций.

Таблица 1
Влияние Мо на накопление вегетативной массы салата и на содержание в ней нитратов в зависимости от источника азотного питания

Вариант	Сырой вес 100 растений, г (%)	Азот нитратов, мг на 1 г возд. сух. вещества
Аммиачный фон	121,3 (100)	4,0
То же + Мо	163,2 (138)	3,0
Нитратный фон	41,7 (100)	7,1
То же + Мо	219,0 (460)	3,5

Доза азота составляла 0,3 г на сосуд, вмещающий 1 кг почвы. Молибден вносился в почву при набивке сосудов в виде молибденовокислого натрия в дозе 1 мг Мо на 1 кг почвы. Растения были убраны в 53-дневном возрасте и в них определялось содержание нитратов. Нитраты определялись по методике, описанной Джонсоном и Ульрихом (15).

Результаты опыта приведены в табл. 1. Данные этой таблицы показы-

вают, что влияние молибдена на рост и развитие салата резко проявляется на нитратном фоне. Однако внесение молибдена и на аммиачном фоне давало положительный эффект, что указывает на то, что роль молибдена заключается не только в его влиянии на восстановление нитратов. Опреде-

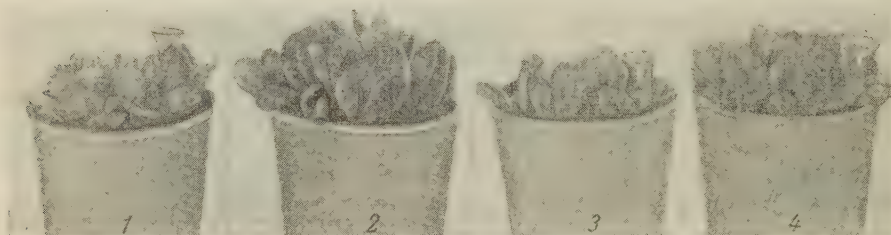


Рис. 1. Влияние Мо на рост салата при различном уровне нитратного питания. 1 — N_1 (0,3 г на сосуд), 2 — $N_1 + Mo$, 3 — N_2 (1,0 г на сосуд), 4 — $N_2 + Mo$

ление содержания нитратов в листьях салата показало, что при недостатке молибдена на нитратном фоне в листьях салата накапливаются нитраты.

Таким образом, процесс азотного обмена приостанавливается на первых стадиях, что выражается в накоплении нитратов и в угнетении роста растений. Недостаток молибдена сказывается так сильно, что даже то количество нитратов, которое образовалось в процессе нитрификации и поступило в растение на аммиачном фоне, накапливается в растении, не подвергаясь редукции.

Учитывая то обстоятельство, что внесение нитратного азота в дозе 0,3 г/кг, как это было в опыте 1956 г., вызывало слишком сильное угнете-

Таблица 2

Влияние Mo на нарастание надземной массы и содержание ряда веществ в растении салата

Вариант	1957 г.					1958 г.	
	Сыр. вес 100 раст., г (%)	Содерж. нитрат- ного азота, мг/г возд.-сух. вещества	Содерж. аскорб. кисл., мг-%	Содерж. глутатио- на, мг %	Содерж. небелк. азота, % возд.-сух. вещество	Сырой вес 100 раст., г (%)	Содерж. небелк. азота, % на возд.- сух. вещество
N ₁	34 (100)	22	27	7,7	0,82	170 (100)	1,00
N ₁ +Mo	85 (250)	10	42	0	0,92	320 (190)	1,20
N ₂	17 (100)	24	35	6,1	не опр.	130 (100)	0,93
N ₂ +Mo	39 (230)	14	39	0	не опр.	220 (170)	1,32

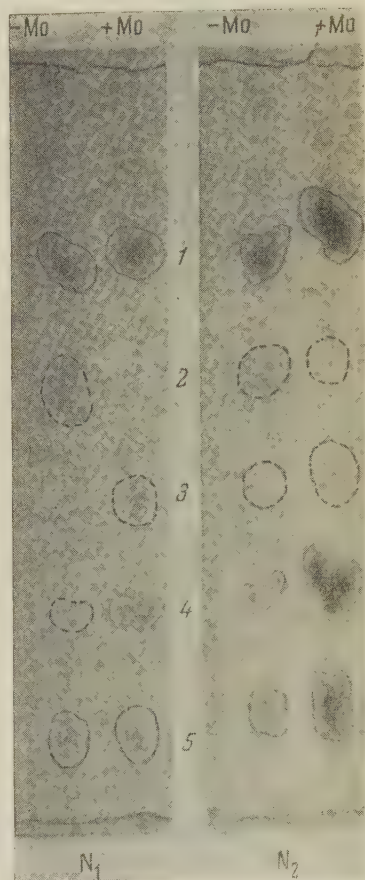
ие роста салата, в последующие 1957 и 1958 гг. опыты проводились при более пониженных дозах нитратного азота. Первая доза, N₁, составила 0,3 и вторая доза, N₂, 0 г на сосуд, вмещающий 7 кг почвы. Доза Mo 2 мг на 1 кг почвы.

Результаты опытов показали, что молибден улучшает рост и развитие салата резко снижает количество нитратов в растении (табл. 2, рис. 1).

Под влиянием молибдена активизируется ход окислительно-восстановительных процессов. Как показали исследования, содержание аскорбиновой кислоты под влиянием молибдена резко возрастает, а содержание глутатиона (сульфгидрильных групп) одновременно падает (см. табл. 2).

Изучение углеводно-белкового обмена в салате (табл. 3) показывает, что в присутствии молибдена наряду с повышением синтеза белка не наблюдается падения содержания сахаров, — наоборот, содержание сахаров также возрастает. Это может иметь место только в том случае, если под

ас. 2. Влияние Mo на содержание свободных аминокислот в салате. 1 — глутаминовая кислота, 2 — цистин, 3 — серин, 4 — глутамин, 5 — аргинин. Дозы: N — 0,3 г на сосуд, N₂ — 1,0 г на сосуд



влиянием молибдена настолько усиливается фотосинтез, что образовавшихся сахаров не только хватает на повышенный синтез белка, но они еще остаются в избыточном количестве, накапливаясь в растении.

Определение прямой продуктивности фотосинтеза по Бородулиной⁽³⁾ (табл. 4) подтверждает это положение: содержание углерода на единицу площади зеленого листа салата увеличивается под влиянием молибдена.

На более интенсивную синтетическую деятельность процессов, протекающих в растениях, снабженных молибденом, указывает повышенное содержание хлорофилла независимого от обеспеченности растений азотом (табл. 4). При этом под влиянием молибдена возрастает не только общее со-

держание хлорофилла, но и количество хлорофилла, связанного с белком по Масловой (7). В контроле оно составило 9,5% от общего количества хлорофилла, а при внесении молибдена 20,1%.

Молибден способствует также увеличению фракции небелкового азота (см. табл. 2), состоящей в основном из свободных аминокислот и амидов.

Таблица 3

Влияние Mo на углеводно-белковый обмен в салате

Вариант	Сахар, % возд.-сух. вещ.			Азот, % возд.-сух. вещ.		
	сумма	сахароза	моносахара	общий	белковый	небелковый
Без молибдена	9,7	5,9	3,8	2,76	1,94	0,82
С молибденом	17,4	9,3	8,1	4,47	3,49	0,98

Определение свободных аминокислот, перешедших в спиртовую вытяжку, методом хроматографии на бумаге, позволило выяснить влияние молибдена на содержание отдельных аминокислот и амидов. Результаты этих определений показывают (табл. 5, рис. 2), что под влиянием молибдена

Таблица 4

Влияние Mo на фотосинтез

Вариант	Содержание хлорофилла, мг на 100 г зел. массы	Продуктивность фотосинтеза (С, мг/дм ²)		
		утро	полдень	вечер
N ₁	25	23,7	22,5	25,8
N ₁ +MO	31	25,8	31,8	28,2
N ₂	24	22,2	26,1	28,8
N ₂ +MO	37	24,6	27,9	28,8

Таблица 5

Влияние Mo на содержание аланина и глицина в салате (в γ на 1 грамм сырого вещества)

Вариант	α-Аланин	β-Аланин	Глицин
Без молибдена	20,0	25,8	70,0
С молибденом	37,7	0	17,8

накапливаются такие аминокислоты, как глютаминовая кислота, серин, аргинин и амид глютамин; в то же время содержание глицина падает. Интересно отметить, что α- и β-аланин ведут себя по-разному под влиянием молибдена: α-аланин накапливается, а β-аланин исчезает (табл. 5). Приведенные данные по влиянию молибдена на состав аминокислот согласуются с данными, полученными Поссингамом (19,20) в опытах с томатами в водных культурах.

Представленный материал позволяет говорить о глубоких и многообразных изменениях, происходящих под влиянием молибдена в растительном организме.

Всесоюзный научно-исследовательский институт удобрений и агропочвоведения

Поступило
12 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Бобко, А. Г. Саввина, ДАН, 29, № 7 (1940). ² В. П. Боженко, Тр. Всесоюз. совещ. по микроэлементам, Рига, 1955. ³ Ф. З. Бородулина, Л. Г. Колобаева, ДАН, 90, № 5 (1953). ⁴ Х. Г. Виноградова, Тр. Всесоюз. совещ. по микроэлементам, М., 1950. ⁵ И. К. Дагис, Тр. Всесоюз. совещ. по микроэлементам, Рига, 1955. ⁶ А. А. Дробков, Тр. Всесоюз. совещ. по микроэлементам, М., 1950. ⁷ Т. Г. Маслова, Бот. журн., 43, 103 (1958). ⁸ С. И. Матушвили, Микробиология, 16, в. 1 (1947). ⁹ М. В. Федоров, Биологическая фиксация азота атмосферы, 1948. ¹⁰ И. А. Чернавина, Тр. Всесоюз. совещ. по микроэлементам, М., 1950. ¹¹ S. C. Agarwala, E. J. Hewitt, J. Horticult. Sci., 29 № 4 (1954). ¹² Ibid., 30, № 3 (1955). ¹³ P. D. Blomfield, New Zeal. J. Agric., 89, № 3 (1954). ¹⁴ H. Bortels, Arch. Microbiol., 1, 333 (1930). ¹⁵ C. M. Johnson, A. Ulrich, Anal. Chem., 22, 1526 (1950). ¹⁶ E. G. Mulder, Plant and Soil, 5, № 4 (1954). ¹⁷ D. J. D. Nicholas, A. Nason, Plant Physiol., 30, № 2 (1955). ¹⁸ J. V. Possingham, Austr. J. Biol. Sci., 7, № 3 (1954). ¹⁹ Ibid., 9, № 4 (1956). ²⁰ Ibid., 10, № 1 (1957). ²¹ E. J. Rubins, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19, № 2 (1955). ²² D. Spenser, Austr. J. Biol. Sci., 7, 151 (1954). ²³ D. Spenser, J. G. Wood, Austr. J. Biol. Sci., 7, 425 (1954). ²⁴ R. A. Steinberg, J. Agr. Research, 55, 891 (1937).

Академик АН УССР Е. Б. БАБСКИЙ, В. Л. КАРПМАН и М. А. АБРИКОСОВА

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ МИНУТНЫМ ОБЪЕМОМ СЕРДЦА И ПЕРИФЕРИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ У ЧЕЛОВЕКА

Взаимоотношение между периферическим сопротивлением кровотоку и количеством крови, поступающей в артериальную систему, имеет существенное значение для поддержания нормальных условий движения крови в сосудах. Исследование и, особенно, точный количественный учет этих взаимоотношений необходимы для оценки режима изгнания крови из сердца и для характеристики нервной и гуморальной регуляции артериолярного тонуса в нормальных и патологических условиях.

Координация режима наполнения артериальных сосудов кровью и режима опорожнения их имеет определенный физиологический смысл, объясняя относительное постоянство среднего артериального давления у человека.

Уже давно в условиях эксперимента было отмечено, что сердечный выброс (т. е. минутный и систолический объемы) увеличивается при уменьшении периферического сопротивления и, наоборот, уменьшается при повышении сопротивления в сосудах (^{1,2}). Аналогичные выводы были сделаны и в клинико-физиологических исследованиях (^{3,4}). Факт уменьшения периферического сопротивления при одновременном увеличении сердечного выброса закономерно отмечается у человека в условиях мышечной работы (^{5,6}).

Если в нормальных условиях величины минутного объема и периферического сопротивления изменяются реципрокно, то при некоторых патологических состояниях отмечены нарушения координации между этими величинами. Так, например, в патогенезе повышения артериального давления при гипертонической болезни основная роль принадлежит увеличению ударного объема, не сопровождающемуся падением артериолярного сопротивления (⁶).

Несмотря на то, что сам факт взаимосвязи двух важнейших гемодинамических показателей — сердечного выброса и периферического сопротивления — является твердо установленным, математическое выражение зависимости до сих пор не было произведено. Нужно отметить, вместе с тем, что взаимосвязь величин минутного объема и периферического сопротивления току крови по существу вытекает из известной формулы Пуазейля, которую можно привести к виду, аналогичному закону Ома для электрических цепей:

$$V = PW^{-1}, \quad (1)$$

где V — объемная скорость кровотока, P — среднее артериальное давление, W — периферическое сопротивление. Если принять, что $P = \text{const}$, то зависимость V от W , изображенная графически, имеет вид равносторонней гиперболы. Однако в действительности среднее артериальное давление подвержено колебаниям, которые могут достигать $\pm 25\%$ по отношению к исходным величинам, и поэтому, как мы только что указывали, оно является условно постоянным. Следовательно, вид уравнения (1) недостаточен для

описания взаимоотношений сердечного выброса и периферического сопротивления в реальных условиях работы аппарата кровообращения. Эти соображения подтверждаются данными, полученными недавно в нашей лаборатории (7).

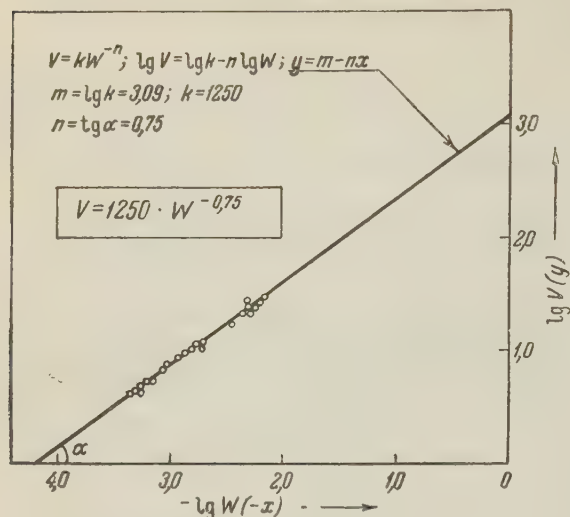


Рис. 1

динированном падении периферического сопротивления (7). Минутный объем выражался в литрах, а периферическое сопротивление в $\text{дин} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^{-5}$.

Предполагалось, что зависимость V от W может иметь вид степенной функции типа:

$$V = kW^{-n}. \quad (2)$$

В уравнении (2) значения коэффициентов k и n были определены после преобразования его в линейную функцию путем логарифмирования. Как показано на рис. 1, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую, тангенс угла которой по отношению к положительно направленной абсциссе равен 0,75, а величина ординаты, в месте пересечения ее прямой, после потенцирования составляет 1250^* .

Таким образом, уравнение (2) может быть записано в следующем конкретном виде:

$$V = 1250 W^{-0.75}. \quad (3)$$

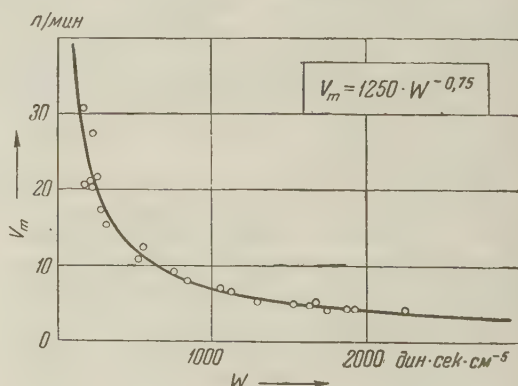


Рис. 2

Как показано на рис. 2, кривая, выражающая взаимоотношения между минутным объемом сердца и периферическим сопротивлением у человека, построенная по уравнению (3), имеет вид кривой гиперболического типа, удовлетворительно описывающей экспериментальные точки. Достоверность уравнения (3) была подтверждена цифровыми данными, заимствованными

* Примерно аналогичные значения k и n были получены по методу наименьших квадратов.

из литературы (^{4-6, 8}). Авторы использованных нами работ применяли разные методы определения минутного объема и измерения среднего артериального давления. Как показано на рис. 3, демонстрирующем соответствие уравнения (3) величинам V и W , определенным разными авторами, это уравнение достаточно точно отражает нормальное соотношение V и W у человека.

Полученная нами кривая, характеризующая зависимость минутного объема от величины периферического сопротивления, может быть условно разделена на три части, каждая из которых имеет самостоятельный физиологический смысл.

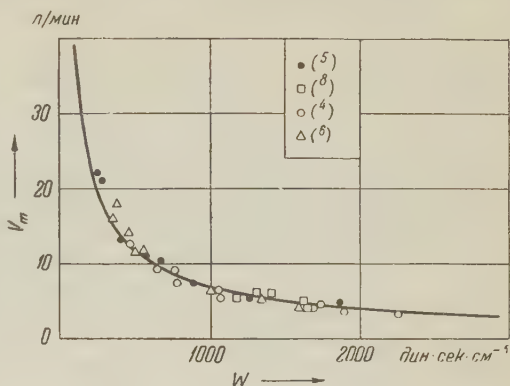


Рис. 3

Горизонтальная ветвь кривой (при W более 1000 дин·сек·см⁻⁵) показывает практически линейную и слабую зависимость минутного объема от периферического сопротивления в зоне нормальных и увеличенных цифр последнего. Отрезок кривой в диапазоне W от 1000 до 250 дин·сек·см⁻⁵ характеризуется значительной кривизной, т. е. падение периферического сопротивления ниже нормальных цифр сопровождается возрастанием минутного объема сердца. Такого рода гемодинамические сдвиги наблюдаются как в естественных условиях (спортивные упражнения, интенсивная мышечная работа), так и при некоторых фармакологических воздействиях.

В зоне чрезвычайно низкого периферического сопротивления, которую мы называем критической, увеличение минутного объема крови при незначительном уменьшении W становится столь большим, что, вероятно, длительная работа аппарата кровообращения в таких условиях несовместима с нормальным функционированием организма человека.

Из только что приведенных данных следует, что обнаруженная нами математическая зависимость уточняет выводы о характере взаимоотношений между V и W , сделанные раньше. В целом организм имеет сложные обратные пропорциональные взаимоотношения между V и W — отмечаются лишь в условиях, когда периферическое сопротивление ниже нормального. В зоне же нормальных колебаний величин периферического сопротивления, а также при его увеличении существенных изменений сердечного выброса практически не наблюдается.

Физиологический механизм, обеспечивающий увеличение количества крови, выбрасываемой сердцем в сосуды при уменьшении сопротивления, оказываемого кровотоку сосудистой системой, заключается в повышении венозного возврата крови к сердцу за счет возрастания градиента падения давления в системе капилляры — правое предсердие. Естественным результатом этого является большее растяжение миокарда в фазу наполнения желудочков, увеличение мощности сокращения сердечной мышцы и в итоге — увеличение сердечного выброса.

Такой механизм в некоторой степени подтверждается известными опытами Старлинга, проведенными на сердечно-легочном препарате. Однако гидродинамический режим в сосудистой системе не объясняет всей сложности координации сердечного выброса и периферического сопротивления. Ведущая роль здесь несомненно принадлежит регуляторным системам организма человека.

В заключение отметим, что предлагаемая нами формула (3) может быть использована для оценки отклонений от нормы соотношения величин V и W . Как уже указывалось, при некоторых патологических состояниях организма зависимость между этими величинами отличается от описанной нами

нормальной зависимости. Это имеет место, в частности, при открытом бо-
талловом протоке ⁽⁹⁾, при гипертонической болезни ⁽¹⁰⁾ и некоторых дру-
гих заболеваниях.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
15 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- I. Iohansson, R. Tigerstedt, Scand. Arch. Physiol., 2, 409 (1891).
² I. De Heer, Pflügers Arch., 148, 1—3, 1 (1912). ³ B. Steinmann, Ergebn.
inn. Med., 62, 901 (1942). ⁴ H. Klensch et al., Zs. Kreislaufforsch., 48, 153 (1959).
⁵ K. Wezler, A. Böger, Ergebn. Physiol., 41, 292 (1939). ⁶ Н. Н. Савицкий,
Некоторые методы исследования и функциональной оценки системы кровообращения, Л.,
1956. ⁷ В. Л. Карпман, М. А. Травинская и др., Тр., Рязанск. мед. инст.
(1959). ⁸ С. Bär, K. Bachman, Cardiologia, 33, 6, 435 (1958). ⁹ М. А. Абр-
икосова, Тезисы докл. V конф. молодых ученых Инст. физиол. АМН, М., 1959.
¹⁰ Z. Hejl, Cardiologia, 31; 5, 375 (1957).

Е. Ф. ПОЛЕЖАЕВ

К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЗАМЫКАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 3 VIII 1959)

Кора мозга имеет специфическую функцию замыкания, благодаря которой образуется временная связь⁽³⁾. Но физиологические условия, необходимые для замыкания, до сих пор во многом еще не ясны. Нас интересовало, возможно ли одновременное движение возбуждения, вызванного одним и тем же раздражителем, к корковым клеткам различных рефлексов.

Опыты ставились на 8 собаках, у которых в камере условных рефлексов вырабатывались реакции различного биологического значения. Кроме регистрации на кимографе соматических и вегетативных компонентов, мы производили синхронизированную с первой запись электроэнцефалограммы (ЭЭГ) по методике, описанной Г. Т. Сахиулиной⁽⁵⁾. По методике Старичина-Петропавловского на один и тот же раздражитель — метроном — вырабатывались различные оборонительные рефлексy. В одной камере у собаки была выработана и упрочена оборонительная реакция с участием левой задней лапы. В ответ на применение метронома собака поднимала лапу и удерживала ее в состоянии сокращения все время, пока действовал раздражитель, кроме того, отмечалось умеренное увеличение напряжения дыхания и выраженности ориентировочного рефлекса (рис. 1 А). Во время действия условного раздражителя на ЭЭГ наблюдались высокоамплитудные колебания, т. е. явление синхронизации (рис. 2 А).

В дальнейшем на одной и той же собаке опыты поочередно ставились в двух камерах. Во второй камере, в отличие от первой, на применение того же самого метронома мы вырабатывали такую же по характеру оборонительную реакцию, но с участием уже правой задней лапы. В период выработки нового рефлекса обращала на себя внимание двойственность в поведении собаки. В ответ на метроном собака попеременно реагировала обеими лапами, т. е. поочередно возникали условные реакции, одна из которых отражала прошлый, а другая — новый индивидуальный опыт животного (рис. 1 Б). На том же рисунке показано, что двойственность в поведении сопровождалась увеличением выраженности ориентировочного рефлекса и напряжения дыхания; кроме того, двойственность в поведении совпадала во времени со снижением вольтажа на ЭЭГ, т. е. явлением десинхронизации. Характерно, что снижение вольтажа возникало уже после первого сочетания раздражителя с новым подкреплением и постепенно достигало значительной величины (рис. 2 Б).

В условиях свободного поведения собаки⁽¹⁾ мы выработали пищевые рефлексy. Собака предварительно приучалась сидеть на нейтральном столике, расположенном на одинаковом расстоянии от двух кормушек, находящихся на обоих концах станка. Иными словами, у собаки предварительно вырабатывается условный позный рефлекс, стимулом которого являются обстановочные раздражители. После его упрочнения для выработки пищевого рефлекса использовался новый раздражитель — тон. Чтобы устранить реакцию на новизну и сделать тон таким же привычным стимулом, как и обстановочные раздражители, он применялся в течение 15 сек. без

пищевого подкрепления несколько десятков раз. В конечном итоге его действие не изменяло учитываемые показатели корковой деятельности, т. е. во время действия как одних обстановочных раздражителей, так и тона собака спокойно сидела на нейтральном столике. Поскольку в этих условиях господствующее значение позднего рефлекса не отменялось, то по общим законам корковой деятельности тон неизбежно вступил с ним во временную связь. Значит, нервные импульсы, возникающие во время действия тона, поддерживают возбуждение в господствующем «очаге», связанном с поздним рефлексом.

В дальнейшем вырабатывался пищевой рефлекс путем сочетания действия тона, изолированное применение которого продолжалось 15 сек., с дачей 20 г мясо-сахарного порошка из правой кормушки. В стадии выработки нового рефлекса из опыта в опыт имел место следующий факт.

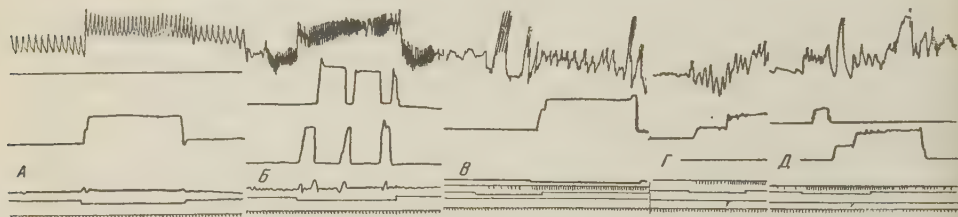


Рис. 1. Двойственность в поведении собаки во время выработки различных условных рефлексов. А — упроченный оборонительный рефлекс с участием левой задней лапы на метроном во время опыта в первой камере условных рефлексов; Б — возбуждение различных оборонительных рефлексов на применение того же метронома во время выработки на него во второй камере оборонительного рефлекса с участием правой задней лапы; В — поздний рефлекс и секреция слюны на применение тона, на который вырабатывается новый, пищевой рефлекс; Г — упроченная пищевая реакция на тон, направленная к правой кормушке; Д — возбуждение различных пищевых рефлексов на применение того же тона во время выработки на него нового пищевого рефлекса, направленного к левой кормушке. Обозначения сверху вниз: для рис. А, Б — дыхание, отдергивание правой задней лапы, отдергивание левой задней лапы, поворот головы как показатель ориентировочного рефлекса, отметка условного раздражителя (время — 1 сек.); для рис. В—Д — дыхание, побежка к правой кормушке, побежка к левой кормушке, секреция слюны, отметка условного раздражителя, отметка подачи корма, отметка времени (1 сек.)

Во время изолированного действия тона у собаки сохранялась поздняя реакция, т. е. в коре мозга «очаг» возбуждения наибольшей интенсивности по-прежнему относился к позднему рефлексу. Однако у собаки возникали признаки, указывающие на возникновение в коре мозга еще и другого, а именно — пищевого возбуждения. В ответ на применение тона собака хотя и сидела на нейтральном столике, однако при этом у нее учащалось дыхание, увеличивалась выраженность ориентировочного рефлекса, отделялась слюна, собака облизывалась, а иногда несколько раз порывалась бежать к кормушке (рис. 1 В). Таким образом, в стадии выработки пищевого рефлекса отмечается одновременное проявление признаков различных рефлексов, т. е. условный раздражитель обуславливает двойственность в поведении собаки. С одной стороны, он поддерживает возбуждение поздней реакции, так как сохраняет с ней выработанную в прошлом связь, а с другой, — вступив в новую временную связь, вызывает пищевое возбуждение раньше, чем подается пища.

Когда пищевая реакция была выработана и упрочена, собака в первую же секунду действия тона совершала побежку к правой кормушке и находилась там до подачи корма; условная секреция слюны имела постоянную величину (70 делений шкалы каплеписца), а напряжение в дыхании и выраженность ориентировочного рефлекса умеренно увеличивались (рис. 1 Г). В дальнейшем мы вырабатывали новую пищевую реакцию, направленную к левой кормушке. С этой целью во время действия тона пища по-

давалось не из правой, а уже из левой кормушки. И в данных опытах в стадии выработки нового пищевого рефлекса четко проявлялась двойственность в поведении. На тон собака вначале бежала к старой, правой, кормушке, а затем совершала побег к новой, левой, кормушке, где и получала пищу; условное слюноотделение увеличивалось до 140 делений, дыхание становилось чрезвычайно напряженным, а выраженность ориентировочного рефлекса значительно увеличивалась (рис. 1Д).

Перечисленные изменения в показателях корковой деятельности свидетельствуют о том, что один и тот же раздражитель одновременно стимулирует различные пищевые рефлексы, с одним из которых связь установлена в прошлом, а с другим — выработана в новых условиях.

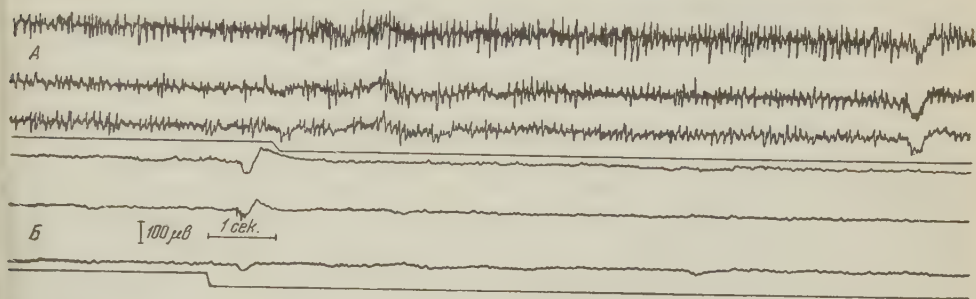


Рис. 2. Снижение вольтажа на ЭЭГ во время выработки нового оборонительного рефлекса на условный раздражитель — метроном. А — ЭЭГ во время осуществления упроченного оборонительного рефлекса с участием левой задней лапы; Б — ЭЭГ во время выработки на метроном нового рефлекса с участием правой задней лапы. Запись ЭЭГ сверху вниз: с сензо-моторной, височной и затылочно-теменной областей правого полушария отметка условного раздражителя

Ранее нами показано ⁽⁴⁾, что новый раздражитель является стимулом врожденного рефлекса биологической осторожности. Но когда новый раздражитель подкрепляется пищей для образования пищевого рефлекса, то в стадии выработки последнего применение нового раздражителя обуславливает двойственность в поведении. С одной стороны, новый раздражитель на врожденном основании стимулирует рефлекс биологической осторожности, а с другой, — по закону временной связи, стимулирует пищевую реакцию. В этих исследованиях снижение вольтажа на ЭЭГ также возникало уже после первого сочетания нового раздражителя с пищевым подкреплением и постепенно увеличивалось.

Для объяснения движения возбуждения обычно используется гипотеза, согласно которой «очаг» наибольшего возбуждения «притягивает» к себе менее интенсивные возбуждения. Принято считать, что движение менее интенсивного возбуждения к той группе корковых клеток, которая имеет наибольшую интенсивность возбуждения, является необходимым физиологическим условием для замыкания ⁽⁵⁾. Однако Н. Е. Введенский и А. А. Ухтомский ⁽²⁾ показали, что одно и то же раздражение, и притом различной локализации, одновременно возбуждает антагонистические рефлексы флексии и экстензии, т. е. имеет множественное, в частности двойственное, значение. Они предложили другое представление о характере движения возбуждения, согласно которому последнее иррадирует по разнообразным путям к самым отдаленным частям центральной нервной системы.

Наши исследования подтверждают изложенное представление, показывая, что в стадии выработки рефлекса его раздражитель одновременно обуславливает возбуждение рефлексов, соответствующих и прошлому и новому опыту животного. Двойственное значение раздражителя отражается на ЭЭГ, вегетативных компонентах и внешнем поведении. Сопоставление материалов Н. Е. Введенского и А. А. Ухтомского и результатов наших

опытов позволяет сделать заключение о том физиологическом условии, которое необходимо для замыкания.

Возбуждение, возникшее в коре мозга в ответ на раздражитель, одновременно распространяется не только к клеткам различных рефлексов, с которыми действующий раздражитель имеет связь, но и к клеткам других рефлексов, с которыми связь еще не образована. Возбуждение в коре мозга одновременно распространяется к клеткам различных рефлексов, независимо от того, высокий или низкий уровень возбудимости они имеют, врожденная или приобретенная связь раздражителя с клетками и когда последняя, в прошлом или настоящем, образована. Таким образом, возбуждение, благодаря широкой иррадиации, также подходит к корковым клеткам, с которыми применяемый раздражитель не имеет связи. Но они не «резонируют» на это возбуждение. Понятно, что корковые клетки стимулируются данными нервными импульсами лишь после того, как в этих клетках создано необходимое условие для замыкания и произошло само замыкание.

В свете изложенного важное значение приобретает факт, отмечаемый во время изолированного действия условного раздражителя: десинхронизация на ЭГГ начинает проявляться уже после одного сочетания этого раздражителя с новым подкреплением, вызывающим интенсивное возбуждение в другой группе корковых клеток. Как показали наши исследования ⁽⁴⁾, десинхронизация на ЭЭГ также является показателем двойственного значения применяемого раздражителя. Указанный факт позволяет думать, что какая-то значительная критическая величина возбудимости корковой клетки представляет собой физиологическое условие, необходимое для деятельного состояния клеточно-синаптического механизма запечатлевания, специфического для коры. Отсюда широко иррадирующие нервные импульсы, подойдя к клетке, в которой создано такое условие, неизбежно будут вовлечены в замыкание. После произошедшего замыкания в клетке она уже независимо от своего исходного уровня возбудимости реагирует на специфические для других клеток нервные импульсы, участвовавшие ранее в этом замыкании.

Замыкание само по себе является элементарной способностью корковых клеток, хотя и сложной по своему интимному механизму. Но замыкание, как и осуществление временной связи, невозможно без координационной деятельности коры мозга. Условный рефлекс представляет собой результат совместного участия и единства корковой координации и замыкания. Неразрывно связанная с анализом внешней и внутренней среды корковая координация играет важную роль. Во-первых, она создает условие для коркового синтеза — замыкания; во-вторых, изменяет соотношение возбудимости между качественно различными рефлексам, что обуславливает торможение одних и беспрепятственное осуществление других рефлексов, адекватных внешней среде ⁽⁴⁾.

Центральный институт усовершенствования
врачей

Поступило
3 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. К. Анохин, Нижегород. мед. журн., № 7—8 (1932). ² Н. Е. Введенский, А. А. Ухтомский, Работы физиол. лаб. СПб унив., Юрьев, в. 3, 1949. ³ И. П. Павлов, Полн. собр. соч., 3, 1949. ⁴ Е. Ф. Полежаев, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 2 (1959); ДАН, 126, № 4 (1959); ДАН, 126, № 5 (1959); В кн. Ориентировочный рефлекс, М., 1958, стр. 97; Физиол. журн. СССР, 46, № 1 (1960). ⁵ Г. Т. Сахиулина, Журн. высш. нервн. деят., 7, в. 5 (1957).

А. С. ГИНЗБУРГ

О МЕХАНИЗМЕ БЛОКИРОВАНИЯ ПОЛИСПЕРМИИ У ОСЕТРОВЫХ РЫБ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 30 VII 1959)

При оплодотворении у животных, которым свойственна моноспермия, прикрепление оплодотворяющего спермия к поверхности яйца пускает в ход защитную реакцию, препятствующую проникновению сверхчисленных спермиев, — реакцию блокирования полиспермии. Важную роль при этом, по-видимому, играет выделение кортикальных гранул, или альвеол: если выделение их подавлено или хотя бы задержано, наблюдается полиспермное оплодотворение (^{2,9,12,14}); при оплодотворении яиц, лишенных оболочки (т. е. в условиях, когда выделенное содержимое кортикальных гранул не удерживается у поверхности яйца), также наблюдается полиспермия (^{8,19}); более того, удаление оболочки делает возможным проникновение спермиев в яйца, которые уже были раньше активированы (¹²) или оплодотворены (^{16,17-19}).

Однако выделению кортикальных гранул у яиц морского ежа предшествует довольно длительный латентный период (^{6,13}), и распространение этого процесса по поверхности яйца также требует некоторого времени, так что до его завершения имеет место большое число встреч спермиев с поверхностью яйца. Чтобы объяснить, почему, несмотря на это, при нормальных условиях полиспермия представляет собой редкое явление, была выдвинута гипотеза о двухфазном течении блокирования полиспермии (^{15,16}): в первой фазе невидимые изменения распространяются по поверхности яйца менее чем за 2 сек., приводя к неполному блокированию; вторая фаза соответствует видимой кортикальной реакции и завершается в среднем через 63 сек. после осеменения образованием непроницаемого для спермиев слоя.

Вместе с тем, в опытах с «частично оплодотворенными яйцами» морского ежа не обнаруживается сколько-нибудь стойких изменений, предшествующих видимой кортикальной реакции, так как спермии легко проникают в яйцо на любом участке поверхности, сохранившем кортикальные гранулы (^{7,11}).

В настоящей работе была сделана попытка проверить гипотезу двухфазности блокирования полиспермии на яйцах осетровых рыб.

Изучая значение «волны оплодотворения» и кортикальной реакции в процессе активации, Т. А. Детлаф (не опубликовано) наносила укол в разные точки поверхности яйца осетровых рыб и тем самым изменяла соотношение между временем достижения той и другой места расположения ядра. В этих опытах было показано, что кортикальная реакция, вызванная уколом, распространяется с такой же скоростью, как и при оплодотворении.

Сходный с изложенным метод был применен для изучения механизма блокирования полиспермии. Опыты заключались в активации яиц уколом: а) вблизи анимального полюса или б) у вегетативного полюса (рис. 1) — и последующем осеменении через разные сроки. У осетровых рыб спермий может проникнуть в яйцо только в строго локализованном месте — через

микропилярные каналы, располагающиеся группой у анимального полюса. Если в первые секунды после активации по поверхности яйца распространяются какие-то изменения, блокирующие проникновение спермиев, то способность яиц к оплодотворению в обоих вариантах опыта будет утрачиваться (или, по меньшей мере, резко снижаться) почти одновременно, если же блокирование осуществляется только выделением кортикальных гранул, то в варианте б) способность к оплодотворению будет утрачиваться значительно позднее, чем в варианте а), — в соответствии с временем, требующимся для распространения кортикальной реакции (^{3,4}).

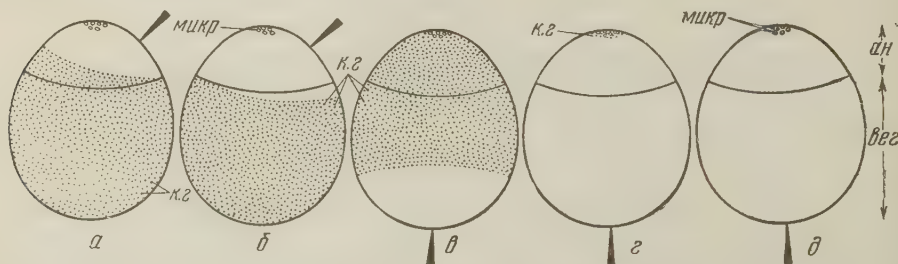


Рис. 1. Схема распространения кортикальной реакции через разные сроки после нанесения укола в анимальную и вегетативную области (осетр, опыт № 3, 13,8°). а — через 5 сек., б — 10 сек., в — 2 мин., г — 3 мин., д — 4 мин., ан — анимальная область, вег — вегетативная область, к.г — кортикальные гранулы, микро — микропиле. Часть поверхности яйца, где кортикальные гранулы выделены, белая

Материалом для опытов служили яйца черноморско-азовского осетра *Acipenser güldenstädti colchicus* V. Marti и белуги *Huso huso* (L.). Опыты были проведены на Рогожкинском осетровом заводе (в низовье Дона) в апреле — мае 1959 г. Икру и сперму получали от производителей, созревших в результате инъекции гипофизов. Яйца, взятые из полости тела самки, по одному помещали в воду; стеклянной иглой (диаметром в 20—40 мк) производили укол и через разные интервалы времени, от 1—2 сек. до 5 мин., осеменяли сильно разведенной спермой (1: 500 — 1: 1000). В одних партиях икры яйца хорошо переносили такое воздействие, в других в местах укола часто возникал очаг цитоллиза и яйца в значительном проценте случаев погибали. После укола все яйца проявляли признаки активации. Различие между оплодотворившимися яйцами и активированными, но оставшимися не оплодотворенными, проявлялись в период дробления (⁵) и позднее, когда оплодотворенные яйца гастрულიровали, а активированные постепенно дегенерировали.

Всего было проведено 7 опытов (6 с яйцами осетра и 1 — белуги). Было наколото более 1200 яиц, но только у 748 из них развитие было прослежено в течение достаточного времени.

Для цитологического исследования яйца фиксировали жидкостью Санфеличе в те же сроки, на которых производилось осеменение в опыте, заливали в парафин, приготавливали серийные срезы толщиной в 7 мк и окрашивали по азановому методу Гейденгайна. На разрезах было изучено 90 яиц.

Опыты, проведенные на яйцах осетра, дали сходные результаты. В качестве примера приведен один из них (табл. 1). При уколе в анимальную область, начиная с самых коротких интервалов времени между уколом и осеменением, яйца, как правило, оказывались уже неспособными к оплодотворению. Однако единичные яйца (в среднем, во всех опытах, 6%) оплодотворялись.

На препаратах мы видим, что спустя 5 сек. после нанесения укола волна кортикальной реакции, распространяясь асимметрично, на сторону укола достигает границы вегетативной области, а в противоположном направлении охватывает всю вершину анимальной области (рис. 1а). В месте

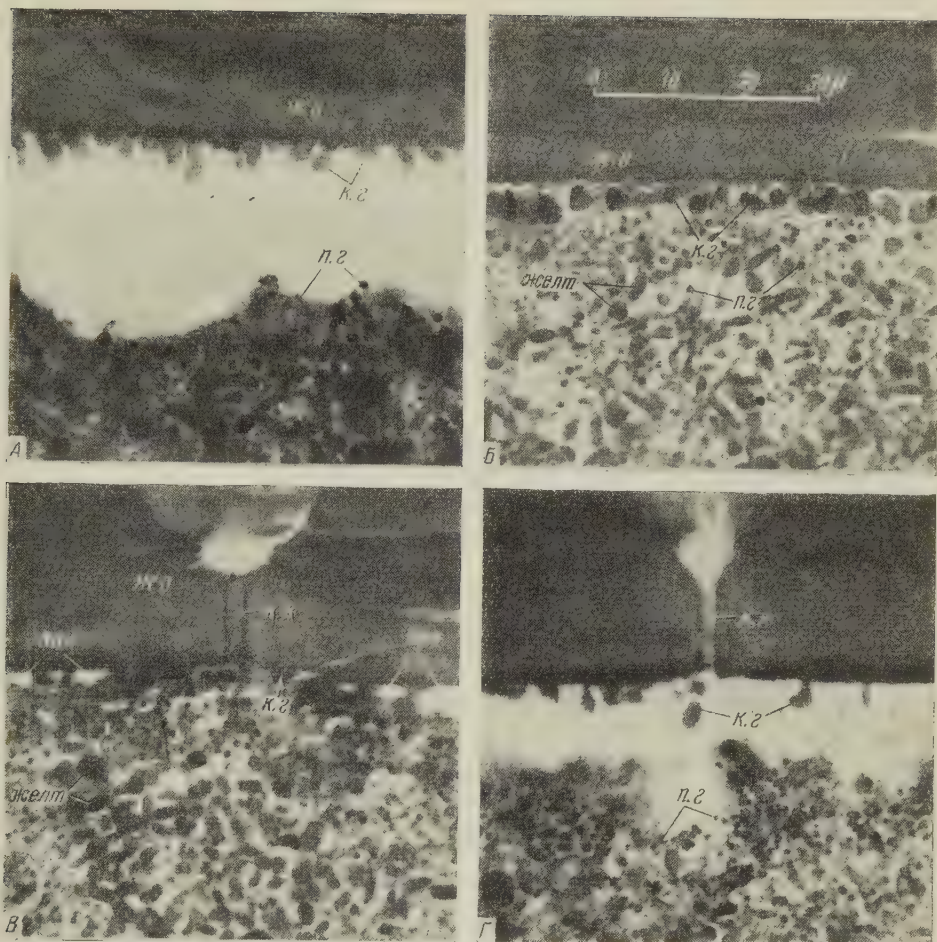


Рис. 2. Микрофотографии срезов яиц в области расположения микропиле (осетр, опыт № 3, 13,8°). А — 5 сек. после укола в анимальную область; Б — 2 мин., В и Г — 3 мин. после укола в вегетативную область; вак — вакуоли в месте выделения кортикальных гранул, желт — желточные зерна, ж.о — внутренняя желточная оболочка, к.г — кортикальные гранулы, к.к — концевой каналец микропиле, п.г — пигментные гранулы

нахождения микропиллярных каналов выделение кортикальных гранул закончено и оболочка отделена от поверхности яйца (рис. 2А). Очевидно, что проникновение спермиев в такие яйца уже невозможно.

Причина оплодотворения единичных яиц становится ясной благодаря прижизненным наблюдениям, произведенным после нанесения укола. Во многих партиях икры, особенно у более темнопигментированных яиц, волна разрушения кортикальных гранул бывает хорошо видна: за нанесением укола следует короткий латентный период (обычно длящийся 1—2 сек.), затем в месте укола появляется светлое пятно и отсюда посветление распространяется волнообразно во все стороны, со значительно большей скоростью в направлении анимального полюса, чем к границе с вегетативной областью. Анимального полюса эта волна достигает спустя 3—5 сек. после нанесения укола (при 21—22°). Необходимо учесть, что после момента осеменения должно обычно пройти несколько секунд, пока сперматозоиды преодолеют расстояние до входа в микропиле и далее, по микропиллярному каналу, до кортикального слоя яйца (1). Поэтому при осеменении даже спустя самые короткие сроки после нанесения укола спермий достигает поверхности цитоплазмы только в то время, когда кортикальная реакция уже распространилась на область микропиле.

Однако у единичных яиц кортикальная реакция протекала медленнее, главным образом за счет удлинения латентного периода (аналогичные различия в длительности латентного периода кортикальной реакции были обнаружены у яиц морского ежа (6)). У этих яиц волна разрушения кортикальных гранул достигала анимального полюса только на 7—11 сек. Очевидно, именно в таких случаях спермий может проникнуть в яйца при осеменении спустя 2 и 5 сек. после нанесения укола.

При уколе в вегетативную область (рис. 1в—д) оплодотворение происходило не только при осеменении через короткие сроки после нанесения укола (5—30 сек.), но и при интервалах в 1—3 мин. (табл. 1). При интер-

Таблица 1

Опыт № 3 нанесения укола в анимальную и вегетативную области яйца осетра с последующим осеменением

Интервал между уколом и осеменением	Укол в анимальную область			Укол в вегетативную область		
	всего яиц	в том числе оплодотворенных		всего яиц	в том числе оплодотворенных	
		число	%		число	%
2 сек.	60	2	3,3			
5 сек.	40	4	10,0			
10 сек.	20	0	0			
1 мин.				20	16	80,0
2 мин.				20	19	95,0
3 мин.				30	13	43,3
4 мин.				20	0	0
5 мин.				20	0	0

валах 1 и 2 мин. процент оплодотворения был высоким (в среднем, 87,5%) — и практически соответствовал частоте оплодотворения в данной партии икры при контрольном осеменении, без нанесения укола (84,5%). При интервале 3 мин. процент оплодотворения снизился вдвое, а при еще больших сроках оплодотворения не происходило.

На разрезах яиц, фиксированных через 2 мин. после нанесения укола, можно видеть, что волна выделения кортикальных гранул еще не достигла экватора (рис. 1в) и гранулы в районе анимального полюса не изменены (рис. 2Б). Через 3 мин. эта волна распространилась уже на всю ве-

гетативную и на анимальную области (рис. 1 г); у одних яиц на вершине анимальной области началось выделение кортикальных гранул, но у выходного отверстия микропиле еще сохраняется контакт цитоплазмы с оболочкой (рис. 2В), а у других кортикальная реакция завершилась отделением облочочек (рис. 2Г). Спустя 4 мин. во всех случаях отделение оболочек закончено, и мы находим такую же картину, как на рис. 2А.

Остальные опыты на осетре дали сходные результаты. При уколе в вегетативную область при интервалах в 5, 10, 20 и 60 сек. в нескольких случаях оплодотворилось 100% яиц. Утрата способности к оплодотворению в разных опытах наступала спустя разное время после нанесения укола, чем выше была температура, тем раньше это происходило (табл. 2).

Таблица 2

Опыты нанесения укола в вегетативную область яиц осетра при разной температуре

Интервал между уколами и осеменением, мин	Температура, °С		
	13,8	14,5	22,0
1	+	+	+
2	+	+	—
3	+	+	—
4	—	—	—
5	—	—	—

Примечание. Знак (+) означает, что оплодотворение происходит, знак (—) — оплодотворение невозможно.

ния (дискоидальность); при инкубации в производственных условиях был большой отход. Изучение яиц белуги на разрезах показало, что в этой партии распространение кортикальной реакции было сильно замедлено: через 4 мин. после укола в вегетативную область волна выделения кортикальных гранул только приближалась к экватору (благодаря чему яйца и сохраняли способность к оплодотворению).

Таким образом, во всех опытах в течение длительного времени после нанесения укола в область вегетативного полюса (до 1—2 мин.) не наблюдалось снижения способности яиц к оплодотворению; вместе с тем, утрата этой способности точно совпадала с завершением кортикальной реакции и отделением оболочек в районе микропиле. Это свидетельствует о том, что, в крайней мере у осетровых рыб, блокирование полиспермии осуществляется одноактно, посредством выделения кортикальных гранул.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
28 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Гинзбург, ДАН, 115, 845 (1957). ² А. С. Гинзбург, Тр. 6 Всесоюз. съезда анат., гистол. и эмбриол. (в печати). ³ Т. А. Детлаф, ДАН, 116, 341 (1957). ⁴ Т. А. Детлаф, Тр. 6 Всесоюз. съезда анат., гистол. и эмбриол. (в печати). ⁵ Т. А. Детлаф, А. С. Гинзбург, Зародышевое развитие осетровых рыб в связи с вопросами иерархизации, Изд. АН СССР (1954). ⁶ R. D. Allen, J. L. Griffin, Exp. Cell Res., 15, 163 (1958). ⁷ R. D. Allen, B. E. Hagström, Exp. Cell Res., 9, 18 (1955). ⁸ B. E. Hagström, Exp. Cell Res., 10, 740 (1956). ⁹ B. E. Hagström, R. D. Allen, Exp. Cell Res., 10, 14 (1956). ¹⁰ B. E. Hagström, Brit. Hagström, Exp. Cell Res., 6, 491 (1954). ¹¹ B. E. Hagström, J. Runnström, Exp. Cell Res., 16, 309 (1959). ¹² C. R. Moore, Biol. Bull., 31, 137 (1916). ¹³ Moser, J. Exp. Zool., 80, 423 (1939). ¹⁴ R. Okazaki, Exp. Cell Res., 10, 4 (1956). ¹⁵ Ротшильд, Оплодотворение, ИЛ, 1958. ¹⁶ Lord Rothschild, M. J. Swann, J. Exp. Biol., 29, 469 (1952). ¹⁷ M. Sugiyama, Biol. Bull., 101, 30 (1951). ¹⁸ A. Tyler, A. Monroy, C. B. Metz, Biol. Bull., 110, 184 (1956). ¹⁹ R. Yanagimachi, Jap. J. Incht., 6, 41 (1957).

Г. А. ШМИДТ

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЗАРОДЫШЕВОГО УЗЛА В ЗАРОДЫШЕВЫЙ ДИСК У ЭМБРИОНА КОРОВЫ (*BOS TAURUS*)

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 6 VIII 1959)

В одном из предыдущих сообщений (¹) я привел краткое описание зародыша коровы, находящегося на стадии только что заверщенного разворачивания зародышевого узла в ранний зародышевый диск. В дальнейшем изучение других зародышей более раннего возраста позволило получить представление о последовательности процессов, ведущих к превращению зародышевого узла в зародышевый диск.

Рассматриваемый ниже фактический материал связан с двумя общими вопросами: 1) как надо толковать общий смысл и значение зародышевого узла в связи с его превращением в зародышевый диск; 2) каково отношение между превращением зародышевого узла в зародышевый диск и амниогенезом.

Для исследования указанных вопросов были изучены соответствующие стадии развития в эмбриогенезе коровы западно-казахской породы.

Общая последовательность процессов развития зародышевого узла позволяет выделить несколько характерных стадий развития, связанных с общей периодизацией эмбриогенеза зародыша коровы.

Формирование бластоцисты и обособление зародышевого узла из внутренней клеточной массы происходит на протяжении около 3 суток (¹). В течение дальнейших 3 суток, с конца 10 до конца 13 суток, отмечается значительный рост общих размеров бластоцисты и размеров зародышевого узла. Диаметр бластоцисты увеличивается за это время в пять-шесть раз: от 100 μ в диаметре примерно до 500—600 μ , в объеме бластоциста увеличивается примерно в 125 раз. Ее поверхность увеличивается в 25 раз. Диаметр зародышевого узла увеличивается с 50 до 120 μ , а его объем примерно в 8 раз.

На рис. 1 представлена поздняя бластоциста (А) в возрасте 13 суток и два ранних трофобластических пузырька — середины (Б) и конца (В) 14 суток (возраст от покрытия).

В дополнение к слегка схематизированному рис. 1А на рис. 2 даны микрофотографии разрезов той же бластоцисты. Ее стенка всюду, кроме того места, где находится зародышевый узел, состоит из двух клеточных слоев. Наружный слой представлен трофобластом, состоящим из мелких клеток, по форме напоминающих кубический эпителий с сильно окрашивающимися гематоксилином ядрами. Внутренний слой состоит из крупных плоских клеток энтодермы с светлоокрашенными ядрами. Как на микрофотографии (рис. 2А), сделанной при малом увеличении, так и на микрофотографии (рис. 2Б), сделанной при большом увеличении, видно, что зародышевый узел на всей поверхности покрыт плотно примыкающим к нему трофобластом. Снутри к зародышевому узлу также плотно примыкает энтодерма. Последняя в области зародышевого узла состоит из более высоких клеток, чем в области трофобласта. Зародышевый узел плотный и состоит из двух слоев клеток, причем наружный по своей протяженности несколько меньше

внутреннего. Диаметр бластоцисты $\sim 0,6$ мм, диаметр зародышевого узла $0,115$ мм.

На рис. 1Б представлен слегка схематизированный продольный разрез раннего трофобластического пузырька. Его длинная ось составляет $1,155$ мм, короткая ось $0,6$ мм. Диаметр зародышевого узла $0,14$ мм. На микрофотографии рис. 3А раз-

реза зародышевого узла хорошо видна в его центре полость между меньшим по размеру внешним слоем и большим внутренним

На рис. 1В изображен слегка схематизированный продольный разрез, а на рис. 3Б — микрофотография также продольного разреза трофобластического пузырька в возрасте конца 14 суток с только что сформированным зародышевым диском. Длинная ось пузырька составляет $1,344$ мм, а короткая ось $0,994$ мм.

На микрофотографии рис. 3Е хорошо видно, что наружный пласт зародышевого узла, до его разворачивания в зародышевый диск, соответствует меньшей по размеру правой половине зародышевого диска. Сохраняются еще неровности поверхности зародышевого диска, соответствующие внутренним поверхностям его обеих половин, ограничивавших в зародышевом узле его полость.

Механизм разворачивания зародышевого узла в зародышевый диск, по-видимому, основан на увеличении тургора, под которым находится стенка трофобластического пузырька. В месте наименьшего сопротивления, соответствующего границе соприкосновения двух половин зародышевого узла, наступает разрыв трофобласта. После этого обе половины зародышевого узла выворачиваются своими внут-

ренними поверхностями, ограничивавшими полость узла, наружу и становятся внешней поверхностью зародышевого диска. По истечении нескольких часов наружная поверхность зародышевого диска становится равномерно выпуклой и никакого следа границы между наружным и внутренним пластами зародышевого диска найти нельзя.

Процесс разворачивания зародышевого узла в зародышевый диск выражает первичные отношения в росте бластоцисты и трофобластического пузырька. Он указывает на первичный способ перехода зародышевого узла в зародышевый диск. Эти первичные отношения следует иметь в виду для правильного определения отношений между образованием зародышевого диска и амниогенезом у плацентарных млекопитающих. В примитивном

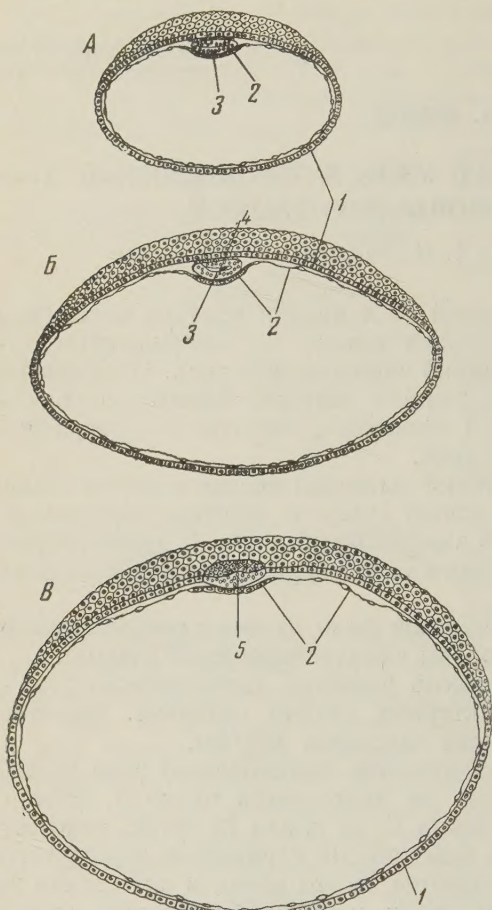


Рис. 1. Слегка схематизированные рисунки продольных разрезов поздней бластоцисты (А) и двух трофобластических пузырьков (Б и В), на которых представлены три стадии процесса превращения зародышевого узла в зародышевый диск. 1 — трофобласт, 2 — энтодерма, 3 — зародышевый узел, 4 — полость зародышевого узла, 5 — зародышевый узел

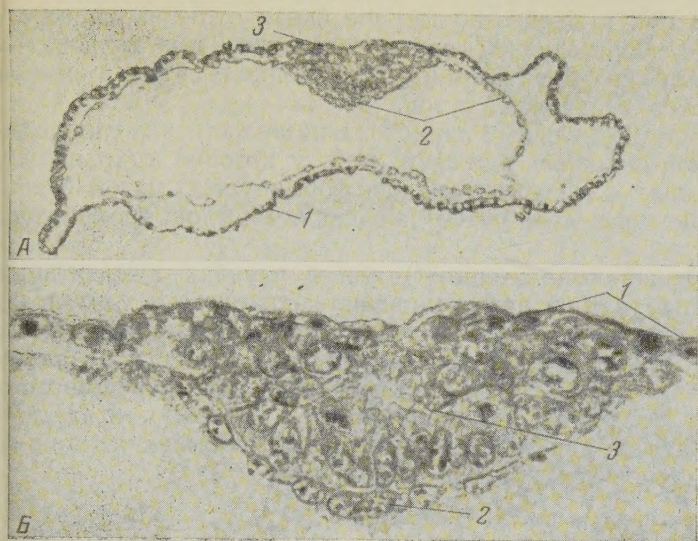


Рис. 2. Микрофотографии тангенциального (к зародышевому узлу) разреза, бластоцисты, представленной на рис. 1 А. А — микрофотография всего разреза бластоцисты при небольшом увеличении, Б — микрофотография разреза зародышевого узла той же бластоцисты при большом увеличении. В узле намечается двуслойное расположение клеток. Он покрыт на всей поверхности трофобластом, с нижней стороны к нему плотно примыкает энтодерма. Обозначения те же, что на рис. 1

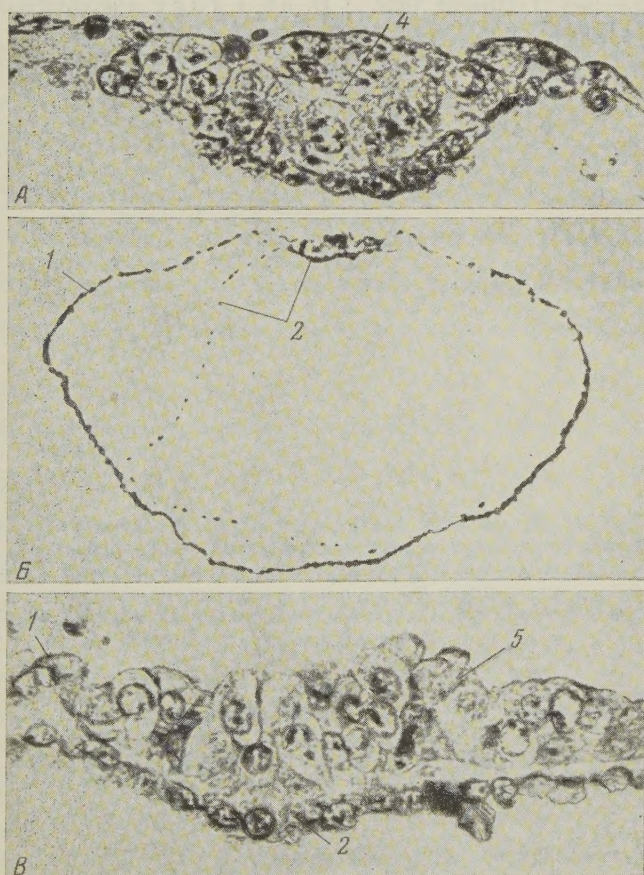


Рис. 3. Микрофотографии разрезов двух трофобластических пузырьков, по стадии развития соответствующих рис. 1 Б и В. А — стадия, близкая выворачиванию зародышевого узла выстилкой полости наружу; над центральной частью зародышевого узла трофобласта нет. Б — трофобластический пузырек на стадии только что сформированного зародышевого диска, вывернутого выстилкой полости зародышевого узла наружу. Обозначения те же, что на рис. 1

типе развития, каким обладает корова, а также другие представители отряда парнокопытных (^{2,5}) и плацентарные еще шести отрядов, непосредственной связи между образованием зародышевого диска и амниона не было. У коровы зародышевый диск формируется в конце 14 суток, а амнион начинает формироваться в начале 17 суток.

Надо считать поэтому ошибочным наименование полости зародышевого узла проамниотической полостью у тупайи (^{6,7}), у которой сохранились примитивные отношения: а) зародышевый диск формируется путем разворачивания, б) амнион образуется путем замыкания складок трофобласта и соматоплевры.

При интерстициальной имплантации (⁴) или в случаях имплантации областью зародышевого узла (³) разворачивание зародышевого узла в зародышевый диск становится невозможным, как и образование амниона из складок трофобласта и соматоплевры. В этих случаях оба первоначально разобщенных процесса оказываются связанными: полость зародышевого узла в этих случаях становится проамниотической полостью, а зародышевый диск развивается из дна зародышевого узла. Утоньшенная крыша зародышевого узла становится эктодермой амниона.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
6 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Шмидт, ДАН, **111**, № 5, 1153 (1956); **113**, № 4, 941 (1957). ² R. Ashton, Quart. J. Micr. Sci., 41(1898). ³ R. Goetz, Bio-Morphosis, **50**, f. 1, 67 (1938). ⁴ A. Hertig, J. Rock, Contr. to Embryol., **31**, № 200, 65 (1945). ⁵ F. Keibel, Anat. Anz., Verh. d. Anat. Gesell., 15 (1901). ⁶ D. de Lange, H. F. Nierstrasz, Ontog. d. Wirbeltiere in Übersicht., I, Utrecht, 1932. ⁷ D. de Lange, Placentarbildung, Handb. d. vergl. Anat., **6**, 155 (1933).